This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

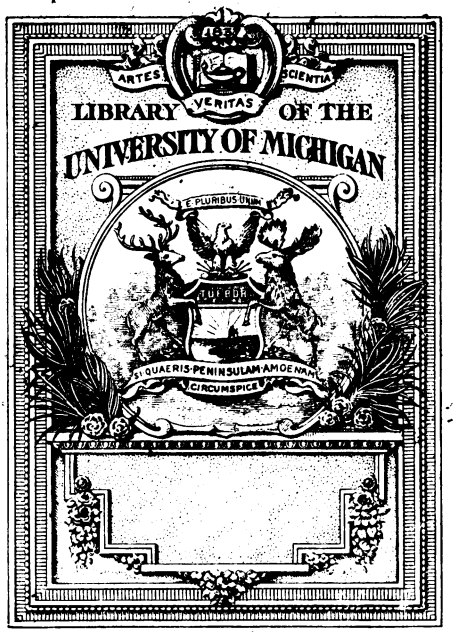
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

A 572900


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Digitized by Google

Digitized by Google

QC
1
.A613

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FUNFZEHNTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXV.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

GENERAL LIBRARY
University of
MICHIGAN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FÜNF UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT EIN UND FUNFZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LXXV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds; von H. Rose. . . 1

II. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Thomas Andrews in Belfast. . . 27

III. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen; von Hrn. N. de Senarmont. 50

IV. Ueber die Strahlungen glühender Körper und über die Elementarfarben des Sonnenspectrums; von Hrn. Melloni. 62

V. Bemerkungen über die Elementarfarben des Spectrums, in Erwiederung auf Hrn. Melloni; von Sir David Brewster. . . . 81

VI. Der Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch. 88

VII. Ueber die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten; von Hermann Kopp. 98

VIII. Ueber das Verhalten des abgekühlten Glases zwischen den Magnetpolen; von Plücker. 108

Digitized by Google

Seite

IX. Fragment einer Theorie des sogenannten Diamagnetismus; von W. Hankel. 110

X. Callan's neue Volta'sche Batterie. 128

XI. Der Speckstein von Göpfersgrün; von E. Nauck 129

XII. Ueber einige Verbindungen der Phosphorsäure, namentlich der Pyrophosphorsäure; von W. Baer. 152

XIII. Notiz über phosphorsaures Manganoxydul; von W. Heintz. . 174

XIV. Neue Höhenmessungen in Peru 176

(*Geschlossen am* 26. *October* 1848.)

Zweites Stück.

I. Ueber das Gesetz, nach welchem der Magnetismus und Diamagnetismus von der Temperatur abhängig ist; von Plücker . . . 177

II. Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil nicht aus linearen Leitern bestehen; von G. Kirchhoff 189

III. Ueber die Benutzung der Ausdehnung der Drähte durch elektrische Ströme zur Messung der letzteren; von W. Hankel 206

IV. Die elektromotorische Kraft ist der elektroskopischen Spannung an den Polen der geöffneten Kette proportional; von R. Kohlrausch 220

V. Ueber die Veränderungen, welche die Höhe des Quecksilbers in Haarröhrchen mit der Temperatur erleidet; von M. L. Frankenheim 229

VI. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Th. Andrews (Schluss) 244

VII. Untersuchung des Verhaltens von Eisen und Zink gegen die Schwefelsäure und ihre Verbindungen; von A. d'Heureuse 255

Digitized by Google

Seite

VIII. Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether; von F. Voegeli 282

IX. Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure; von H. Rose 319

X. Ueber eine eigenthümliche Structur und ein merkwürdiges Lichtbild im Hirnsande der Zirbeldrüse des Menschen; von C. G. Ehrenberg 326

XI. Ueber die Darstellung von Aerostaten aus Collodion; von C. A. Grüel 333

XII. Ueber die specifische Wärme des Broms; von Th. Andrews 335

(*Geschlossen am* 14. *November* 1848.)

Drittes Stück.

I. Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle; von J. C. Poggendorff. 337

II. Weitere Mittheilungen über das Guajakharz; von C. F. Schönbein. 351

III. Ueber einige chemische Wirkungen der Kartoffel; von Demselben. 357

IV. Das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken; von Demselben. 361

V. Eine Angabe über das freiwillige Erblassen der Manganschrift; von Demselben. 366

VI. Ueber die Erzeugung des Ozons durch Phosphor in reinem Sauerstoffgas; von Demselben. 367

VII. Hat der Phosphor einen Geruch? von Demselben. 377

VIII. Zur näheren Kenntnifs des Ozons; von G. Osann. 386

IX. Notiz über die Milchsäure des Muskelfleisches; von W. Heintz. 391

X. Ueber die Zusammensetzung des Hisingerits; von C. Rammelsberg. 398

Digitized by Google

Seite

XI. Nachträgliche Bemerkungen über das specifische Gewicht des pulverförmigen Platins; von G. Rose. 403

XII. Ueber das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde; von Fr. Kefsler. 410

XIII. Ueber die verschiedene Zunahme der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstofsung bei zunehmender Kraft des Elektromagnets; von Plücker. 413

XIV. Ueber die magnetische Circularpolarisation; von A. Bertin. . 420

XV. Abrifs einer Reihe Versuche über den Diamagnetismus; von H. C. Oersted. 445

XVI. Bemerkungen über die fixen und die longitudinalen Streifen im Spectrum; von C. Kuhn. 455

XVII. Ueber die ursprüngliche Lagerstätte des chrysolithartigen Obsidians; von E. F. Glocker. 458

XVIII. Beziehung zwischen dem Elasticitätscoëfficienten der Metalle und deren latenter Schmelzwärme. Latente Wärme des Kadmiums und des Silbers; von C. C. Person. 460

XIX. Untersuchungen über thierische Elektricität; von E. du Bois-Reymond 463

(*Geschlossen am* 29. *November* 1848.)

Viertes Stück.

I. Vergleichung der Wasserstände des Rheins; von G. Hagen. . . 465

II. Ueber die tägliche Bewegung der magnetischen Declination am Aequator und die magnetischen Variationen überhaupt; von A. Lamont. 470

III. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen; von N. de Senarmont. (Zweite Abhandlung, Schlufs.) . . . 482

IV. Ueber die latente Wärme der Dämpfe; von Th. Andrews. . 501

Digitized by Google

Seite

V. Einige Beobachtungen über die Phyllotaxis, nebst Beschreibung eines Divergenz-Goniometers; von J. Goldmann. 517

VI. Ueber einen Apparat für die subjectiven Farben-Erscheinungen; von C. A. Grüel. 524

VII. Ueber Scheiben zur Darstellung subjectiver Farben; von H. W. Dove. 526

Namenregister über die Bände LXI bis LXXV und den Ergänzungsband II.

(*Geschlossen am* 31. *December* 1848.)

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Andrews, Fig. 1 und 2, S. 35; Fig. 3, 4 und 5, S. 28; Fig. 6, S. 246. — Kohlrausch, Fig. 7, S. 90; Fig. 8, S. 91; Fig. 9, S. 222. — Hankel, Fig. 10 und 11, S. 113; Fig. 12 und 13, S. 115; Fig. 14, S. 119; Fig. 15, S. 120; Fig. 16, S. 126; Fig. 17, S. 121.

Taf. II. — Nauck, Karte S. 133; Fig. 1, 2 und 3, S. 143; Fig. 4, S. 144.

Taf. III. — Plücker, Fig. 1, S. 182; Fig. 2, S. 183; Fig. 3 und 4, S. 184; Fig. 5, S. 185; Fig. 6, S. 186. — Hankel, Fig. 7, S. 206; Fig. 8, S. 208. — Andrews, Fig. 9, S. 502; Fig. 10, S. 502; Fig. 11, S. 502. — Goldmann, Fig. 12, S. 523. — Grüel, Fig. 13, S. 525.

Berichtigungen
zum Aufsatz von L. Frankenheim in diesem Bande.

S. 229 Z.	3	v. o.	statt Frankenberg l. Frankenheim
S. 229 Z.	17	v. u.	statt Heberbarometer l. Heberröhre
S. 232 Z.	19	v. o.	statt zweiten l. zarten
S. 234 Z.	7	v. u.	statt wie l. wo
S. 235 Z.	5	v. o.	statt nun l. nur
S. 243 Z.	6	v. o.	statt bekannte l. constante
	11	v. u.	statt Modificationen, alte l. Modf. alter
	6	v. u.	statt Tropfen die l. Tropfen der

Digitized by Google

1848. ANNALEN No. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXV.

I. *Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds; von Heinrich Rose.*

Unsere Kenntnifs von den Eigenschaften der Metalloxyde, welche mehr oder weniger stark basische Eigenschaften zeigen, ist eine weit vollkommnere als die von manchen Oxyden, die man zu den metallischen Säuren rechnet. Viele von diesen verändern oft, ohne eine andere Zusammensetzung anzunehmen, ihr Verhalten gegen Reagentien zum Theil auf eine auffallende Weise, und gehen in sogenannte isomere Zustände über. Dieser Uebergang von einer isomeren Modification in die andere erfolgt oft durch Ursachen, die wir nicht mit Sicherheit anzugeben wissen, und diefs ist der Grund, dafs die Eigenschaften dieser Metallsäuren und das Verhalten gegen Reagentien von verschiedenen Chemikern sehr verschieden angegeben werden.

Zu diesen metallischen Säuren gehören namentlich die Säuren des Antimons, die Titan-, Tantal-, Pelop- und Niobsäure; ferner auch die Kieselsäure, besonders aber das Zinnoxyd.

Obgleich uns das Zinnoxyd schon seit den ältesten Zeiten bekannt ist, so hat doch zuerst Berzelius auf die beiden isomeren Modificationen desselben aufmerksam gemacht, von denen die eine sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erzeugt, die andere durch Alkalien aus der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser gefällt wird. Sie unterscheiden sich besonders dadurch, dafs erstere in einem Ueberschufs von Salpetersäure unlöslich ist, letztere aber sich leicht in derselben in der Kälte auflöst. Berzelius nennt letztere Modification *a* Oxyd, und erstere *b* Oxyd.

Digitized by Google

Die andern Unterschiede, welche Berzelius von den beiden Oxyden angiebt, bestehen darin, dafs sich das *a* Oxyd in Schwefelsäure, auch in verdünnter, auflöst, und aus dieser Auflösung durch Kochen nicht gefällt wird, während das *b* Oxyd nicht von Schwefelsäure aufgelöst wird, auch wenn sie concentrirt ist. Die Modification *a* wird ferner leicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und von einem Ueberschufs der Säure nicht gefällt, sie bleibt auch beim Kochen klar; die Modification *b* hingegen wird beinahe gar nicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, verbindet sich aber damit zu einer in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Verbindung; wenn die Säure abgegossen wird, so löst sich dieselbe in reinem Wasser auf; erhitzt man diese Auflösung zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder.

Nach Berzelius lösen sich beide Modificationen des Zinnoxyds in den Hydraten und Carbonaten der feuerbeständigen Alkalien auf, und wenn sie durch Säuren aus diesen Auflösungen niedergeschlagen werden, so haben sie dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali. Man kann aber die eine Modification in die andere verwandeln, wenn man das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd *b* noch feucht, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst, und das Ganze bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs destillirt. Das Destillat enthält Zinnchlorid, aus welchem das *a* Oxyd darzustellen ist. Andrerseits entsteht aus einer Auflösung von Zinnchlorid, wenn sie lange mit Salpetersäure gekocht wird, das *b* Oxyd.

In neueren Zeiten hat sich besonders Frémy mit dem Zinnoxyde beschäftigt. Er ändert, wie diefs auch schon Berzelius vorgeschlagen hat, die Namen von Zinnoxyd in Zinnsäure. Sie haben beide darin gewifs Recht, da das Zinnoxyd bei weitem mehr Anspruch auf den Namen einer Säure machen kann, als z. B. die Titansäure, da diese, obgleich sie sonst mit dem Zinnoxyd Aehnlichkeit hat, mit den Alkalien keine krystallisirte Salze bildet. Auch Frémy unterscheidet die zwei von Berzelius als isomerisch erkannte

Digitized by Google

Modificationen des Zinnoxyds, und nennt das durch Salpetersäure erzeugte, Metazinnsäure, und das aus den Auflösungen des Zinnchlorids durch Alkalien gefällte hingegen Zinnsäure.

Nach Frémy unterscheidet sich die Metazinnsäure von der Zinnsäure aufser durch ihre Unauflöslichkeit in Salpetersäure vorzüglich durch folgende Eigenschaften: Sie bildet mit dem Kali und Natron Salze, die gelatinös und unkrystallisirbar sind, während die löslichen zinnsauren Salze leicht krystallisiren. Sie verbindet sich zwar mit der Chlorwasserstoffsäure, giebt aber mit ihr keine Verbindung, welche die Eigenschaften des Zinnchlorids zeigt, während sich die Zinnsäure leicht in Chlorwasserstoffsäure löst und wieder Zinnchlorid bilden kann. Sie unterscheidet sich ferner von der Zinnsäure durch einen andern Wassergehalt, so wie auch die Verbindungen beider Säuren mit Alkalien eine verschiedene Zusammensetzung und einen andern Wassergehalt zeigen. Frémy vergleicht daher die beiden Modificationen der Zinnsäure mit den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, welche sich durch einen verschiedenen Wassergehalt und durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden.

Schon seit längerer Zeit habe ich mich mit dem Verhalten des Zinnoxyds gegen Reagentien beschäftigt. Ich habe dabei Erscheinungen wahrgenommen, die meine eignen Ansichten, welche ich aus den Resultaten eigner früherer Versuche gezogen hatte, ganz veränderten. In jedem Falle ist der schwierige Gegenstand von der Art, dafs, wie ich gern zugeben will, wahrscheinlich die Arbeiten andrer Chemiker in Zukunft zu noch andern Vorstellungen führen können.

Ich habe vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht [1]), dafs die Titansäure, die hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung und hinsichtlich mehrerer Eigenschaften mit dem Zinnoxyde Aehnlichkeit hat, vor dem Glühen in zwei deutlich verschiedenen Modificationen erscheinen kann. In dem einen Zustand erhält man sie, wenn man sie aus ei-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 47, S. 409.

Digitized by Google

ner klaren sauren Auflösung in der Kälte durch Ammoniak fällt; in diesem ist sie, selbst nach einem vorsichtigen Trocknen, vollständig in Säuren löslich. Die zweite Modification wird erzeugt, wenn man eine Auflösung von Titansäure, statt sie durch ein Alkali zu fällen, bis zum Kochen erhitzt und längere Zeit im Kochen erhält. In diesem zweiten Zustande unterscheidet sie sich wenig von der geglühten Säure. Sie ist dann in Säuren, aufser in concentrirter Schwefelsäure, fast unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich. Dafs sie durchs Glühen wenigstens keine bedeutende Veränderung erleidet, ergiebt sich schon daraus, dafs sie während desselben keine Lichtentwicklung zeigt; die durch Ammoniak gefällte, in Säuren lösliche Titansäure hingegen zeigt beim Glühen eine bedeutende Lichtentwicklung, wird dann in Säuren unlöslich, und also in die zweite Modification verwandelt.

Diese beiden Modificationen der Titansäure haben aber mit den beiden von Berzelius zuerst beobachteten isomeren Zuständen des Zinnoxyds keine Aehnlichkeit. Denn letztere sind leicht in Chlorwasserstoffsäure löslich, obgleich die Auflösung beider unter verschiedenen Umständen erfolgt.

Von den beiden Modificationen des Zinnoxyds entsteht bekanntlich die eine, wenn man metallisches Zinn mit Salpetersäure behandelt, die andere, wenn man Zinnchlorid in Wasser auflöst und die Auflösung mit Ammoniak fällt. Man darf den Niederschlag nicht zu lange aussüfsen, weil er sich sonst, wenn das ammoniakalische Salz ausgewaschen ist, in dem Auflösungswasser auflösen kann, besonders wenn dasselbe freies Ammoniak enthält. In einer Chlorammoniumhaltigen Auflösung ist die Fällung unlöslich.

Um das *a* Oxyd zu erhalten, kann man statt des flüchtigen Zinnchlorids sich auch einer Auflösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats bedienen, welche man erhält, wenn man durch eine Auflösung von Zinnchlorür Chlorgas leitet. Da ich aus einigen Versuchen schliefsen mufste, dafs die auf diese Weise erhaltenen Krystalle vielleicht eine Verbindung von Zinnchlorid mit Chlorwasserstoff wären, in-

Digitized by Google

dem ich das Zinnchlorür, um es in einer klaren Auflösung zu erhalten, vor der Behandlung mit Chlorgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hatte, so habe ich schon vor längerer Zeit diese Krystalle analysirt. Aus der Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelzinn gefällt, das durchs Glühen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt wurde. Durch eine Kupferoxydauflösung wurde der aufgelöste Schwefelwasserstoff entfernt und die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber bestimmt. Aus 5,904 Grm. der Krystalle erhielt ich 2,516 Grm. Zinnoxyd und 9,515 Grm. Chlorsilber. Die Verbindung bestand also im Hundert aus

33,50 Zinn
39,74 Chlor
26,76 Wasser
10,000.

Das Verhältnifs des Zinns zum Chlor ist ganz das, wie es im Zinnchlorid enthalten ist; es ist also letzteres in den Krystallen nicht mit Chlorwasserstoff verbunden. Eine Verbindung, welche nach der Formel $\dot{S}n\,\dot{C}l^2 + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist, besteht der Berechnung nach im Hundert aus

33,68 Zinn
40,55 Chlor
25,77 Wasser
10,000.

Der von mir gefundene etwas geringere Chlorgehalt rührt davon her, dafs, wenn nach Abscheidung des Schwefelzinns der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch eine Kupferoxydauflösung entfernt wird, die geringe Menge des erhaltenen Schwefelkupfers stets etwas Chlor enthält.

Das Resultat der Analyse dieser Verbindung, die auch als $\dot{S}n + 2\dot{C}l\dot{H} + 3\dot{H}$ betrachtet werden kann, stimmt ganz mit dem überein, das Hr. Lewy bei der Untersuchung der Krystalle erhalten hat, die auf eine andere Weise, nämlich durch Vermischung des flüchtigen Zinnchlorids mit Wasser, entstanden waren [1]).

Einer der gröfsten und auffallendsten Unterschiede der

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* IIIte Reihe, Bd. XVI, S. 303.

Digitized by Google

beiden Modificationen des Zinnoxyds, welche ich nach Berzelius *a* und *b* Zinnoxyd nennen will, ist die gänzliche Unlöslichkeit der Modification *b* in Salpetersäure, wenn dieselbe durch Oxydation von metallischem Zinn vermittelst dieser Säure erhalten worden ist, während die Modification *a* sich mit Leichtigkeit in einem Uebermaafse derselben auflöst. Auch gegen Chlorwasserstoffsäure ist das Verhalten beider verschieden, doch nicht so auffallend wie gegen Salpetersäure. Das *a* Zinnoxyd löst sich in der Kälte in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure auf, auch wenn sie concentrirt ist, und die Auflösung des Zinnchlorids wird durchs Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt. Die Modification *b* löst sich, wie diefs bekannt und schon von Berzelius hervorgehoben ist, nicht in dieser Säure auf, auch wenn sie damit erhitzt wird. Fügt man aber darauf Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine klare Auflösung. Um diese aber immer zu erhalten, ist es nöthig, dafs das Oxyd mit der Säure vor dem Zusatz des Wassers erhitzt worden ist.

Jede Auflösung von Zinnoxyd in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, sie mag die Modification *a* oder *b* enthalten, wird, wenn sie mit einer gehörigen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durchs Kochen gefällt und Zinnoxyd abgeschieden. Da in den Auflösungen in Säuren das Zinnoxyd als Base enthalten ist, so läfst sich eigentlich dieser Erfolg voraussehen, da offenbar das Zinnoxyd zu den allerschwächsten Basen gehört. Auch scheidet das Wasser das Zinnoxyd durchs Kochen so vollständig aus seiner Lösung, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Zinnoxyd mehr zu entdecken ist. Je weniger freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten und mit je mehr Wasser sie verdünnt worden ist, um so schneller geschieht die Ausscheidung durchs Kochen. Daher erfolgt sie leicht aus der Auflösung des Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrats. Die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure enthält gewöhnlich viel freie Säure, aber auch in ihr, auch bei einem ziemlich bedeutenden Ueberschufs von Säure, wird durchs

Digitized by Google

Kochen und bei Erneurung des verdampften Wassers endlich alles Zinnoxyd gefällt. Es scheint sogar, dafs unter gleichen Umständen das Zinnoxyd *b* früher aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung gefällt wird, als das Oxyd *a*.

Auch wenn man das Oxyd *a*, mag es nun durch Kochen oder durch Ammoniak aus der Chloridauflösung gefällt worden seyn, in Salpetersäure auflöst, so wird aus dieser Auflösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, durchs Kochen das Zinnoxyd gefällt.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds haben, wenn sie durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, ein völlig gleiches Ansehen, so dafs sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Sie sind voluminös. Dessen ungeachtet haben sie ihren verschiedenen isomerischen Charakter behalten. Sie lösen sich beide unter denselben Umständen wie früher in Chlorwasserstoffsäure auf; das Oxyd *a* sogleich, das Oxyd *b* durchs Erhitzen und nachheriges Zusetzen von Wasser.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich die beiden Modificationen des Zinnoxyds, wenn sie durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, wesentlich von der aus ihren Auflösungen durchs Kochen gefällten Titansäure, die dadurch in den Säuren fast unlöslich geworden ist.

In den Auflösungen der beiden Zinnoxyde *a* und *b* in Chlorwasserstoffsäure werden durch Ammoniak voluminöse Niederschläge von gleichem äufsern Ansehen erzeugt. Aber auch die Aehnlichkeit dieser Fällungen ist, wie diefs bei den durchs Kochen erfolgten Niederschlägen der Fall ist, nur eine scheinbare, denn die beiden Modificationen des Zinnoxyds haben sich in ihren Eigenschaften nicht verändert, und das durch Ammoniak gefällte Oxyd *b* löst sich nur dann erst in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist.

Es giebt mehrere Reagentien, durch welche man die beiden Arten des Zinnoxyds in ihren chlorwasserstoffsauren Auflösungen unterscheiden kann.

In den Auflösungen des Zinnchlorids und des Zinnchlo-

Digitized by Google

ridhydrats erfolgen keine Niederschläge durch verdünnte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Arseniksäure, auch wenn man die Auflösungen lange damit stehen läfst. Mit Phosphorsäure (die mit Silberoxyd das dreibasische gelbe Salz giebt) versetzt, zeigt die Auflösung im Anfange keine Veränderung, doch nach mehreren Tagen erstarrt sie damit zu einer vollkommen farblosen Gallerte. Nur mit einer Auflösung von arsenichter Säure in Wasser wird, aber erst nach langer Zeit, eine bedeutende Fällung erzeugt.

Ganz anders verhält sich die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs, wenn sie auch mit einer ziemlichen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, verdünnte Schwefelsäure in ihr einen starken Niederschlag hervorbringt. Selbst wenn nur Spuren des Oxyds *a* aufgelöst waren, so werden diese durch eine Trübung vermittelst Schwefelsäure angezeigt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird die Fällung mit Wasser, besonders mit warmem, gewaschen, so kann aus derselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Diefs giebt auch Frémy an, der indessen diese Verbindung sowohl durch das *b* Oxyd als auch durch das *a* Oxyd entstehen läfst.

Wenn das schwefelsaure Zinnoxyd *b* durch Waschen mit Wasser zersetzt worden ist, so bleibt das Oxyd *b* unverändert mit seinen Eigenschaften zurück. Es löst sich nur in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist. Die Auflösung giebt dann von Neuem einen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure.

Durch Schwefelsäure kann man aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* die ganze Menge desselben vollständig fällen. Es ist nicht nöthig, den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure auszuwaschen, wenn man ihn seiner Quantität nach bestimmen will.

Wird das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit Chlorwasser-

Digitized by Google

stoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, so löst es sich auf, weil der Ueberschufs der Schwefelsäure fehlt, in welchem es unlöslich ist. Aber in dieser Auflösung entsteht von selbst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Wenn daher die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* einen zu bedeutenden Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure enthält, so kann aus ihr durch Schwefelsäure keine Fällung entstehen.

Auch selbst mit Salpetersäure erhitzt, ist das schwefelsaure Oxyd *b* in Wasser auflöslich; nach einiger Zeit aber entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag.

So sehr sich indessen durch dieses Verhalten gegen Schwefelsäure die Oxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung unterscheiden, so mufs ich doch bemerken, dafs, wenn Zinnchlorid mit einer ganz aufserordentlich grofsen Menge von Wasser verdünnt worden ist, verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag auch in dieser Auflösung hervorbringt. Es gehört aber dazu eine so grofse Menge von Wasser, wie man sie bei Untersuchungen gewöhnlich nicht anwendet; dann aber kann man das Zinnoxyd selbst vollständig aus der Auflösung fällen. Setzt man zum Niederschlage Chlorwasserstoffsäure, so löst er sich darin sogleich auf. In dieser Auflösung wird durch Schwefelsäure keine Fällung erzeugt, wohl aber, da immer Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsauren Auflösung enthalten ist, durch eine Auflösung des Zinnoxyds *b*.

In dem Niederschlage, der in der Chloridauflösung, wenn sie mit einer aufserordentlichen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durch Schwefelsäure entsteht, ist also das Oxyd als Modification *a* enthalten.

Ich habe viele Versuche angestellt, um vermittelst der verdünnten Schwefelsäure die beiden Zinnoxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung quantitativ von einander zu trennen. Ich habe indessen keine genauen Resultate erhalten. Anfangs mufsten die Untersuchungen aus der Ursach mifsglücken, weil ich die Eigenschaft des Oxyds *a* noch nicht kannte, aus einer äufserst verdünnten Auflösung

Digitized by Google

auch schon durch Schwefelsäure gefällt zu werden. Aber als ich später concentrirtere Auflösungen nahm, so fand ich, dafs, wenn ich sie mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt hatte, die abfiltrirten Flüssigkeiten sich von Neuem trübten. Sie mufsten wohl sechs bis acht Mal filtrirt werden, bis sie nicht mehr von selbst trübe wurden. Wurde aber darauf das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschen, so ging das Waschwasser milchicht durchs Filtrum.

Deshalb erhält man nach diesen Analysen von dem Oxyde *b* mehr, als man angewandt hat. — Es wurden 1,309 Grm. metallisches Zinn in das Oxyd *b* verwandelt, dasselbe ausgewaschen, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, wodurch eine klare Auflösung entstand, die mit einer Auflösung von 0,809 Grm. Zinnchloridhydrat und darauf mit Schwefelsäure vermischt wurde. Nachdem das schwefelsaure Oxyd *b* zu wiederholten Malen mit einem Zusatz von sehr kleinen Mengen von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden war, wog es 1,775 Grm., die 1,395 Grm. metallischen Zinns entsprechen. — Ich lasse es unentschieden, ob der Ueberschufs allein davon herrührt, dafs das schwefelsaure Oxyd nicht ausgewaschen werden konnte, oder von einer Umwandlung einer gewissen Menge des Oxyds *a* in das Oxyd *b*.

Gegen andere Säuren verhalten sich die Auflösungen beider Oxyde nicht so verschieden, wie gegen Schwefelsäure. Wenn aber die Auflösung des *b* Oxyds in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so giebt sie mit Chlorwasserstoffsäure einen starken Niederschlag, während die gewöhnliche Auflösung des Oxyds *b*, die immer viel freie Säure enthält, keine Fällung mit Chlorwasserstoffsäure geben kann. Aber eine solche Auflösung des Oxyds *b* in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure ist nicht immer zu erhalten, und ich verdanke sie nur, wie diefs weiter unten wird angeführt werden, dem Zufall. Der in derselben durch Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag löst sich, wenn man die Säure abgegossen hat, leicht in hinzugefügtem Wasser auf. — Dieses Verhalten liefs sich

Digitized by Google

voraussehen, wenn man das Verhalten des Oxyds *b*, welches man durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, gegen Chlorwasserstoffsäure damit vergleicht. Es ist schon oben erwähnt worden, dafs es nicht in einem Ueberschufs derselben auflöslich ist, auch nicht durchs Kochen, dafs es aber eine klare Auflösung giebt, wenn man nach dem Erhitzen eine gehörige Menge von Wasser hinzufügt.

Eine solche chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b*, wie ich sie erwähnt habe, giebt auch einen wiewohl geringen Niederschlag durch ein Zusetzen von Salpetersäure, doch erscheint dieser nicht sogleich, sondern erst nach sehr langer Zeit; durch hinzufügtes Wasser löst er sich wieder auf. — Hat man aber das Oxyd *b* aus irgend einer chlorwasserstoffsauren Auflösung durchs Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd, nachdem die Chlorwasserstoffsäure entfernt worden ist, auch im feuchten, frisch gefällten Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die durchs Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Niederschläge des Oxyds *a* in Salpetersäure löslich sind. — Es ist also im obigen Falle die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, obgleich sie in keinem Ueberschufs vorhanden ist, die Ursach des nur geringen Niederschlags durch Salpetersäure in der Auflösung des Oxyds *b*.

Die erwähnte Auflösung des Oxyds *b* in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure giebt keinen Niederschlag mit Phosphorsäure (welche einen gelben Niederschlag mit Silberoxydsalzen giebt). Eben so wenig erfolgen durch Zusetzen von Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Essigsäure Fällungen. Auch Arseniksäure erzeugt im Anfang keine Veränderung, aber nach 12 Stunden entsteht ein starker weifser Niederschlag durch dieselbe. Auch durch eine wäfsrige Auflösung von arsenichter Säure wird eine starke Fällung hervorgebracht. Eben so erzeugt Oxalsäure, zwar nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, einen starken Niederschlag, der aber nach Abgiefsung der Flüssigkeit im blofsen Wasser auflöslich ist.

Die gewöhnliche chlorwasserstoffsaure Auflösung des

Digitized by Google

Oxyds *b*, wenn man dasselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, zeichnet sich aufser durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Schwefelsäure durch mehrere andere Reactionen von der Auflösung des Oxyds *a* in Chlorwasserstoffsäure aus.

Setzt man zu letzterer Weinsteinsäure in hinreichender Menge und darauf einen Ueberschufs von Ammoniak, so wird dadurch das Zinnoxyd nicht gefällt. — Wird hingegen Weinsteinsäure zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* hinzugefügt, so hat die Gegenwart dieser Säure keinen Einflufs auf die Fällung des Oxyds vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak.

Wird zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *a* ein Ueberschufs von salpetersaurer Silberoxydauflösung gesetzt, so löst sich der entstandene starke weifse Niederschlag vollständig in einem Ueberschufs von Ammoniak auf. — Wird hingegen die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* eben so behandelt, so löst Ammoniak nur das Chlorsilber auf, und scheidet das Zinnoxyd *b* unaufgelöst ab.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs, wenn die gänzliche Auflösung des *a* zinnsauren Silberoxyds in Ammoniak erfolgen soll, man einen bedeutenden Ueberschufs der Silberoxydauflösung hinzugefügt haben mufs. Enthält die Auflösung des Zinnoxyds *a* eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, so wird zuerst blofs Chlorsilber gefällt, und ist nicht hinreichend Silberoxyd vorhanden gewesen, so kann Ammoniak nach der Auflösung des Chlorsilbers das Zinnoxyd *a* abscheiden.

Galläpfelaufguſs giebt in der Auflösung des Oxyds *a* keinen Niederschlag; wohl aber in der des Oxyds *b* einen weifslich gelben, der indessen nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden entsteht.

Es giebt indessen Uebergänge des Oxyds *a* in *b*, und man findet daher bisweilen Auflösungen des Oxyds *b*, die nicht mit allen von den erwähnten Reagentien Niederschläge geben. So kann man häufig ein Zinnoxyd erhalten, dessen

Digitized by Google

chlorwasserstoffsaure Auflösung durch Schwefelsäure oft gar nicht getrübt wird, bisweilen nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, die aber nach Zusetzen von Weinsteinsäure und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag fallen läfst. Es kann diefs aber auch häufig darin seinen Grund haben, dafs oft durch die Gegenwart einer zu grofsen Menge von Chlorwasserstoffsäure die Fällung durch Schwefelsäure verhindert wird.

Beide Modificationen des Zinnoxyds sind in Auflösungen von Kali- und Natronhydrat auflöslich. Aber in den Auflösungen sind beide, wenigstens wenn sie nicht lange gestanden haben, in ihrem unveränderten Zustand enthalten.

Versetzt man eine wäfsrige Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids oder des krystallisirten Chloridhydrats mit einer Kalihydratauflösung, so dafs die anfangs entstandene Fällung sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst hat, fügt darauf zur Lösung einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure, in welchem sich das zuerst sich ausscheidende Zinnoxyd leicht auflöst, so entsteht in der Auflösung kein Niederschlag weder durch Schwefelsäure, noch durch Weinsteinsäure und Ammoniak, auch nicht durch Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch endlich nicht durch Galläpfelaufgufs.

Fällt man hingegen eine Auflösung des Zinnoxyds *b* mit Ammoniak, und löst nach einigem Auswaschen die Fällung in Kalihydratauflösung; oder löst man das durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhaltene Oxyd unmittelbar in Kalilösung durchs Erhitzen auf, so erhält man nach einer Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch alle diese eben angeführten Reagentien Niederschläge. Oft indessen bekommt man nur durch Weinsteinsäure und Ammoniak, nicht aber durch Schwefelsäure, Fällungen.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs, wenn zu einer Auflösung des Oxyds *a* in Kalilösung unmittelbar Schwefelsäure bis zur Uebersättigung gesetzt wird, man eine Fällung erhält, die man nicht bekommt, wenn man vorher das zinnsaure Kali mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt hat. Jener

Digitized by Google

Niederschlag ist aber nicht zu verwechseln mit dem, den das *b* Oxyd in seiner chlorwasserstoffsauren Auflösung mit Schwefelsäure giebt. Jener löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure und auch schon in mehr hinzugesetzter Schwefelsäure.

Versetzt man eine Zinnchlorid- oder Chloridhydratauflösung nach und nach mit einer Lösung von Kalihydrat, so bekommt man zuerst einen Niederschlag von Zinnoxyd, wenn die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Durch mehr Kalilösung, wenn eine alkalische Reaction der Flüssigkeit eingetreten ist, wird der Niederschlag des Oxyds vollständig aufgelöst. Durch noch mehr hinzugefügtes Kali aber entsteht wiederum eine Fällung, die um so stärker ist, je mehr man vom Fällungsmittel hinzugefügt hat. Aber diese Fällung löst sich leicht auf, wenn eine hinreichende Menge von Wasser hinzugefügt wird, besonders wenn vorher die alkalische Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen worden ist.

Wird eine Zinnchlorid- oder Chloridhydratauflösung mit Kalihydratauflösung versetzt, so dafs der zuerst entstandene Niederschlag aufgelöst worden ist, so bringt Alkohol gewöhnlich keine Fällung hervor. Das zinnsaure Kali löst sich mit dem überschüssigen Kali und dem Chlorkalium in Alkohol auf.

Wird hingegen eine Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure mit Kalihydratauflösung so lange versetzt, bis eine Auflösung erfolgt, die indessen gewöhnlich opalisirend aussieht, so wird durch Alkohol eine starke voluminöse Ausscheidung des zinnsauren Kalisalzes bewirkt. Man kann auch unmittelbar das durch Ammoniak gefällte Oxyd *b* in Kalilösung auflösen, zu der Auflösung Alkohol setzen und die Fällung mit Alkohol aussüfsen, wodurch das überschüssige Kali weggenommen wird. Löst man die mit Alkohol gewaschene Fällung in Wasser auf, so trübt die Auflösung sich nicht durchs Erhitzen, gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte, die durchs Erwärmen flüssig wird, nach dem Erkalten aber wieder ge-

Digitized by Google

steht. — Dampft man die Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ab, so erhält man eine unkrystallinische spröde Masse, die dem Gummi arabicum ähnelt und sich im Wasser volkommen wieder auflöst.

In einer solchen Auflösung des *b* zinnsauren Kalis in Wasser wird durch mehr hinzugefügte Kalihydratlösung ein Niederschlag hervorgebracht, der aber durch hinzugefügtes Wasser vollständig verschwindet. Durch Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaurem Kali und anderen auflöslichen Salzen erhält man starke Niederschläge, und es kann dadurch die ganze Menge des Zinnoxyds aus der Auflösung gefällt werden. Werden aber die Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so löst sich viel von denselben auf.

Hr. Weber hat dieses zinnsaure Kali analysirt. Er fand, dafs das unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Salz durchs Trocknen bei 100° C. 2,77 Proc. Wasser verliert. Das getrocknete Salz decrepetirte äufserst heftig, als es mit Wasser übergossen wurde. Es löste sich nicht darin auf, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen. Die Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt, und das Kali als Chlorkalium bestimmt. Es wurden erhalten:

		Sauerstoff.
87,34	Zinnoxyd	18,67
8,02	Kali	1,35
4,64	Wasser	4,11
100,00		

Der Sauerstoffgehalt des Zinnoxyds ist 14 Mal gröfser als der der Kalis, so dafs das Salz nach der Formel $\dot{K} + 7\ddot{S}n + 3\dot{H}$ zusammengesetzt zu seyn scheint, nach welcher Berechnung es im Hundert besteht aus:

87,60	Zinnoxyd
7,89	Kali
4,51	Wasser
100,00	

Digitized by Google

Aus einer andern Menge des bei 100° getrockneten Salzes wurde der Kaligehalt durch Glühen mit Chlorammonium bestimmt; es wurden 8,09 Proc. erhalten.

Bei diesen Analysen sind im trocknen Salz 8,41 Th. Kali gegen 91,59 Th. Zinnoxyd enthalten. Frémy giebt in dem neutralen metazinnsauren Kali auf 15,00 Th. Kali 75,1 Th. Zinnoxyd an, im sauren aber auf 8,7 Th. Kali 82,6 Th. Zinnoxyd. Mit letzterer Zusammensetzung kommt, wenn auch nicht vollkommen, die überein, welche Hr. Weber gefunden hat. Bei Salzen indessen, welche nicht krystallisiren, ist es schwer, sie immer von gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Das untersuchte Salz hatte die Eigenschaft, durch schwaches Glühen unlöslich zu werden und Kali abzuscheiden, das durch Wasser ausgezogen werden kann, eine Eigenschaft, worauf auch schon Frémy aufmerksam gemacht hat.

Wird Zinnoxyd, auch wenn es vorher geglüht worden ist, im Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so kann man aus der filtrirten Auflösung, wenn sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft wird, Krystalle von zinnsaurem Kali erhalten. Diese enthalten das Oxyd *a*. Es ist schwer, sie auf die angeführte Weise frei von krystallisirtem wasserhaltigen kohlensauren Kali zu erhalten. Die Auflösung derselben giebt keine Niederschläge mit Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaurem Kali, besonders wenn die Auflösung noch etwas freies Kali enthält, sonst entstehen dadurch aber geringe Trübungen. Auch Chlorammonium giebt anfangs keine Fällung, wohl aber bildet sich nach einiger Zeit dadurch eine starke Fällung. Durch Uebersättigung mit Säuren, auch mit Schwefelsäure, entsteht in ihnen keine Trübung.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Zinnchloridauflösung unter Brausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöst. In dieser Auflösung werden durch verdünnte Säuren Fällungen des Zinnoxyds *a* hervorgebracht, die sich aber durch eine gröfsere Menge

Digitized by Google

Menge der hinzugesetzten Säuren wieder vollständig auflösen. — Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt ebenfalls unter Brausen einen starken Niederschlag in der Chloridauflösung, der sich indessen in mehr hinzugesetztem Fällungsmittel nicht vollständig auflöst. Die trübe Auflösung wird indessen vollständig durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure klar.

In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* geben Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron starke voluminöse Niederschläge, die in mehr hinzugefügtem Fällungsmittel nicht auflöslich sind. In den abfiltrirten Flüssigkeiten ist kein Zinnoxyd enthalten. Werden die Niederschläge aber mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf, und das Waschwasser trübt die durchfiltrirten Flüssigkeiten.

Aus den Auflösungen des Zinnchlorids wird unter Brausen durch kohlensaure Baryterde und Kalkerde die ganze Menge des Zinnoxyds schon in der Kälte gefällt. Dasselbe geschieht aber ebenfalls in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*.

Das Oxyd *a* kann in seinen Auflösungen in das Oxyd *b* umgewandelt werden. Die unmittelbare Umwandlung des Oxyds *b* in das Oxyd *a* hingegen habe ich wenigstens in Auflösungen nicht bewirken können. Sie kann nur durchs Schmelzen mit Kalihydrat geschehen.

Die Umwandlung des Oxyds *a* in das Oxyd *b* näher zu verfolgen, ist von grofsem Interesse. Die Untersuchung über diese Umwandlung ist die erste Veranlassung zu den Versuchen gewesen, welche in dieser Abhandlung beschrieben sind.

Ich hatte seit langer Zeit mehrere Auflösungen des flüchtigen Chlorids in Wasser in wohl verschlossenen Flaschen zu anderen Zwecken aufbewahrt. Als ich, nachdem sie sechs Jahre gestanden hatten, die Eigenschaften derselben zufällig mit einer frisch bereiteten Auflösung des Zinnchloridhydrats verglich, fand ich zwischen beiden ein vollkommen

Digitized by Google

verschiedenes Verhalten gegen Reagentien. Namentlich gab erstere Auflösung einen starken Niederschlag mit Schwefelsäure, letztere hingegen nicht.

Da ich mit diesen Versuchen meine Untersuchungen über die Zinnoxyde anfing, so entstand durch dieses verschiedene Verhalten bei mir anfangs eine ganz falsche Ansicht über die Natur der beiden Modificationen des Zinnoxyds. Ich mufste die Auflösung des krystallisirten Chloridhydrats für etwas anderes halten als für eine Auflösung des flüchtigen Chlorids. Erst später, als ich eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids mit der des Chloridhydrats, die sich ganz gleich verhielten, verglich, sah ich meinen Irrthum ein.

In einer Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser verwandelt sich durch die Länge der Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft das Oxyd *a* in die Modification *b*, ohne dafs die Auflösung ihre Klarheit verliert. Nur in einigen wenigen Fällen hatte sich Zinnoxyd ausgeschieden, wahrscheinlich in solchen Auflösungen, in welchen das Chlorid mit einer zu grofsen Menge von Wasser verdünnt worden war. Ueberhaupt hat das Oxyd *b* eine Neigung, sich aus seinen Auflösungen früher durch blofses langes Stehen auszuscheiden, namentlich wenn es in sehr verdünnten Auflösungen enthalten ist.

Zu der Umwandlung des Zinnchlorids bei der gewöhnlichen Temperatur gehört eine lange Reihe von Jahren. Denn wenigstens zwei Jahre sind dazu nicht hinreichend; seit so langer Zeit bewahre ich eine Auflösung des flüchtigen Chlorids in Wasser auf, ohne dafs sich das Zinnoxyd in derselben vollständig in die Modification *b* verwandelt hat.

Auch wenn die Auflösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats eine Reihe von Jahren aufbewahrt worden ist, so geht in derselben bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung vor, wie in der Auflösung des flüchtigen Chlorids. Es war dies zu erwarten, da die beiden Auflösungen des flüchtigen Chlorids und des Chloridhydrats sich in nichts

Digitized by Google

unterscheiden; ich habe indessen auch Gelegenheit gehabt, mich von dieser Thatsache zu überzeugen, da ich eine Auflösung des Hydrats ebenfalls seit langen Jahren aufbewahrt hatte.

Beide Auflösungen zeigten vollkommen mit allen Reagentien, namentlich mit Schwefelsäure, Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaurer Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch mit Galläpfelaufguſs die Erscheinungen einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*; nur in einem Punkte unterschieden sie sich von derselben. Sie enthielten nämlich die geringste Menge von Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des Oxyds *b*. Wenn man dasselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so muſs man dazu gröſsere Mengen der Säure anwenden, und es ist nicht gut möglich, eine Auflösung des Oxyds *b* mit so wenig Chlorwasserstoffsäure zu bereiten, wie sie in einer Auflösung von Zinnchlorid enthalten ist, die viele Jahre alt geworden ist. Eine solche Auflösung zeigt deshalb Eigenschaften, die eine andere Auflösung des Oxyds *b* nicht haben kann. Sie giebt, wie ich das oben S. 10 erwähnt habe, Fällungen mit Chlorwasserstoffsäure, und selbst mit Salpetersäure, die in einer andern Auflösung des Oxyds *b* nicht hervorgebracht werden können.

Die Umwandlung des Zinnoxyds *a* in einer Auflösung des Zinnchlorids in das Oxyd *b* kann aber in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats bis zum Kochen, so wird das Zinnoxyd gefällt. Das gefällte Oxyd ist, wie dies schon oben erwähnt wurde, das Oxyd *a*, denn es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt eine Auflösung, welche durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so hindert man die Ausfällung des Oxyds durchs Kochen. Man muſs, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und unter Er-

Digitized by Google

neuerung des verdampften Wassers einige Stunden oder so lange kochen, bis endlich eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt wird. Dann zeigen auch die übrigen Reagentien, namentlich Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaure Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch Galläpfelaufgufs, die Gegenwart des Oxyds *b* an.

Wenn man eine Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats mit Salpetersäure versetzt und so lange und anhaltend kocht, so scheidet sich endlich das Zinn als *b* Oxyd ab. Aber diese Ausscheidung erfolgt erst, wenn die Chlorwasserstoffsäure fast gänzlich verjagt worden ist, und ist mit Verlust an Zinn verbunden.

Nach Frémy geht das Oxyd *a* durch Trocknen in das Oxyd *b* über. Lufttrocken löst sich das Oxyd *a* noch leicht und vollkommen in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung zeigt die Eigenschaften der Auflösung des Oxyds *a*; wenigstens giebt Schwefelsäure in ihr keinen Niederschlag; auch nicht eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak. Bis 50° C. erhitzt, ist das Zinnoxyd noch eben so auflöslich; einer Temperatur von 80° C. lange ausgesetzt, wird es schwerlöslich in Chlorwasserstoffsäure; aber nicht nur, wenn es bis 100°, sondern auch bis 130°, 170° und selbst bis 200° C. erhitzt worden ist, bleibt zwar der gröfste Theil in Chlorwasserstoffsäure ungelöst, ein anderer Theil aber löst sich beim Erhitzen auf, und diese Auflösung giebt mit Schwefelsäure keinen Niederschlag. — Bis zu 170° C. erhitzt, verliert das Oxyd noch an Gewicht; darüber erhitzt aber nicht mehr. Indessen auch das Oxyd *b* zeigt nach dem Trocknen ähnliche Erscheinungen wie das Oxyd *a*.

Wenn krystallisirtes Zinnchlorür viele Jahre hindurch im festen Zustand beim Zutritt der Luft aufbewahrt worden ist, so hat es sich endlich vollkommen in eine Verbindung von Zinnchlorid mit Zinnoxyd verwandelt. Aber das Zinn ist in der Verbindung als Oxyd *a* enthalten. Löst man das Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, so giebt die

Digitized by Google

Auflösung einen gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, aber keine Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und den übrigen Reagentien, durch welche das Oxyd *b* erkannt werden kann. — Es ist also die Gegenwart des Wassers nothwendig, um durch die Länge der Zeit die Umwandlung des Oxyds *a* in das Oxyd *b* zu bedingen.

In seiner Auflösung in Kali kann indessen das Oxyd *a* in kürzerer Zeit in das Oxyd *b* verwandelt werden. Wenn eine Chloridauflösung mit so viel Kalihydratlösung versetzt worden war, dafs eine klare Auflösung entstanden ist, oder wenn das Oxyd *a*, es mag nun durch Kochen oder durch Ammoniak aus der Chloridauflösung gefällt worden sein, unmittelbar in Kalilösung gelöst wird, so ist in derselben zwar das Oxyd als Oxyd *a* enthalten; wenn die Auflösung aber lange steht, so ist seine Umwandlung in das Oxyd *b* erfolgt, und die Auflösung hat wenigstens die meisten Eigenschaften, wie eine Auflösung des Oxyds *b* in Kalihydratlösung.

Wenn man Zinnchlorür in Kalihydratlösung auflöst, und die filtrirte Auflösung lange der Luft aussetzt, so wird nach und nach das Oxydul in Oxyd verwandelt, und übersättigt man einen kleinen Theil der Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man in der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen rein gelben Niederschlag. Das Oxyd ist in der Auflösung als die Modification *a*, und alle Reagentien zeigen die Abwesenheit des Oxyds *b* an. Läfst man aber die Auflösung noch länger der Luft ausgesetzt, so wird sie trübe. Wird sie filtrirt, so wird die filtrirte Flüssigkeit wieder von Neuem trübe, und es dauert lange, bis sie nach dem Filtriren klar bleibt. Dann ist aber das Kali vollständig in kohlensaures Kali verwandelt worden, und aus der Flüssigkeit ist alles Zinnoxyd ausgeschieden. Sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weifsen Niederschlag, und mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt mit Schwefelwasserstoffwasser keine Spur von Schwefelzinn. Aber das ausgeschiedene Oxyd ist die Modification *b*, die in einer Auflösung von kohlensaurem Kali unauflöslich ist. Anfänglich hat es noch nicht alle Eigenschaften derselben.

Digitized by Google

Es löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure, als das durch Behandlung des metallischen Zinns mit Salpetersäure erhaltene Oxyd, die Auflösung giebt nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit einen Niederschlag mit Schwefelsäure, aber mit Weinsteinsäure und Ammoniak, so wie auch mit Silberoxydauflösung und Ammoniak versetzt, giebt sie einen Niederschlag. Je länger aber der gallertartige Niederschlag auf dem Filtrum bleibt, desto entschiedener nimmt er noch im feuchten Zustande, und ehe er auf demselben vollkommen trocknet, die Eigenschaften des Oxyds *b* an.

Aufser den beiden Modificationen des Zinnoxyds *a* und *b* mufs man deren wohl noch mehrere unterscheiden. Beide Modificationen verhalten sich zwar verschieden gegen Chlorwasserstoffsäure, sind aber beide in derselben vollkommen löslich, und erhalten sich, wie dies schon oben bemerkt worden ist, in dieser Hinsicht verschieden von der durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällten Titansäure. Werden aber die beiden Modificationen des Zinnoxyds geglüht, so werden sie in Chlorwasserstoffsäure fast ganz unlöslich, und durch langes Kochen mit dieser Säure werden nur sehr geringe Spuren des geglühten Oxyds aufgelöst. Selbst der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure widersteht das geglühte Zinnoxyd hartnäckig; durch sehr langes Kochen und Digeriren löst sich nur eine geringe Menge davon auf. Sogar auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali kann das geglühte Zinnoxyd nicht auflöslich gemacht werden. Es löst sich während des Schmelzens nicht im Kalisalze auf, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält dies kein Zinnoxyd. — Wird das geglühte Zinnoxyd mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium digerirt, so wird es, auch wenn es im fein gepulverten Zustande, oder nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali angewandt wird, nicht in Schwefelzinn verwandelt. Nur durch Schmelzen mit feuerbeständigen alkalischen Schwefelmetallen geschieht diese Umwandlung, und dann ist die geschmolzene Masse vollkommen im Wasser löslich.

Digitized by Google

Das geglühte Zinnoxyd, das also die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Zinnsteins hat, mufs als eine andere Modification, als die Oxyde *a* und *b* angesehen werden.

Zu derselben Modification, zu welcher das geglühte Zinnoxyd gehört, möchte ich eine andere rechnen, die nämlich, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entsteht. Wird geglühtes Zinnoxyd im fein zerriebenen Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron innig gemengt und im Platintiegel geschmolzen, so wird Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben. Von der geschmolzenen Masse löst sich, aufser dem freien kohlensauren Alkali, zinnsaures Alkali im Wasser auf, aber nicht in sehr bedeutender Menge. Wird die Auflösung der Luft ausgesetzt, so trübt sie sich, und nach einigen Tagen ist durch die Kohlensäure der Luft alles Zinnoxyd ausgeschieden. Was sich aber im Wasser aufgelöst hatte, war von der Modification *a*. Das aber, was vom Wasser ungelöst zurück geblieben ist, läfst sich nicht mit Wasser auswaschen; wenn das kohlensaure Alkali fast schon fortgenommen ist, läuft die Flüssigkeit ganz milchicht durchs Filtrum, mehr noch als titansaures Alkali unter gleichen Verhältnissen. Chlorwasserstoffsäure löst nur sehr wenig von dem im Wasser Ungelösten auf; was sich aber aufgelöst hat, ist von der Modification *a*. Auch concentrirte Schwefelsäure ist fast ohne Wirkung, und auch Schwefelammonium kann das Ungelöste nicht in Schwefelzinn verwandeln, wohl aber geschieht dies durch eine längere Behandlung mit concentrirtem Scwefelwasserstoffwasser.

Es ist sehr schwer, sich davon zu überzeugen, ob das Ungelöste wesentlich Alkali enthält und ein sehr saures zinnsaures Salz ist oder nicht. Es ist ganz unmöglich, es von der Auflösung des kohlensauren Alkalis auszuwaschen. Die Milch, welche es mit Wasser bildet, setzt sich auch in langer Zeit nicht ab, so dafs man selbst durch Abgiefsen es nicht reinigen kann. Als dieselbe mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war, wurde durch

Digitized by Google

lange Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd in Schwefelzinn verwandelt, das sich gut filtriren liefs und durch Glühen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt bei verschiedenen Versuchen ungleiche Mengen von Alkali. Als das Oxyd mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden war, wurden auf diese Weise gegen 98,37 Th. Zinnoxyd, 1,63 Th. Kali erhalten; als aber später Zinnoxyd mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde, fanden sich in der Milch gegen 94,03 Theile Zinnoxyd 5,97 Th. Natron. Aber im letztern Falle war, wie ich mich überzeugt hatte, in der Flüssigkeit noch so viel kohlensaures Natron, dafs sie mit Säuren brauste, so dafs ich der Meinung bin, dafs das Ungelöste nur aus reinem Zinnoxyd bestand, und zwar von derselben Modification, wie sie im geglühten Zinnoxyd enthalten ist.

Der Proceſs, wenn Zinnoxyd mit kohlensaurem Alkali geschmolzen wird, ist in jedem Falle interessant. Die Schmelzung geschah bei sehr erhöhter Temperatur, so dafs also alle Kohlensäure, die aus dem kohlensauren Alkali ausgetrieben werden konnte, entwickelt war. Ich habe vor sehr langen Jahren [1]) gezeigt, dafs beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Zinnoxyd die entweichende Kohlensäure eben so viel Sauerstoff enthält, wie das angewandte Zinnoxyd; es bildet sich also beim Schmelzen ein zinnsaures Natron, aus gleichen Atomen Alkali und Säure bestehend, wie es nach Frémy's und Mobergs Analysen krystallisirt erhalten werden kann. Aber dieses Salz wird durch die hohe Temperatur wieder in Natron und in Zinnoxyd von der Modification des geglühten Oxyds zersetzt. Es ist gewifs merkwürdig, dafs dies in einer Masse von überschüssigem kohlensaurem Alkali geschehen kann, aus welcher durch das frei werdende Zinnoxyd neue Mengen von Kohlensäure ausgetrieben werden, und von Neuem zinnsaures Alkali erzeugt werden kann.

Frémy giebt an, dafs die Auflösung des durch Salpetersäure erzeugten Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure kein

[1]) Gilbert's Ann. Bd. 73 S. 142.

Digitized by Google

Zinnchlorid giebt, während das Oxyd *a* mit Chlorwasserstoffsäure leicht Zinnchlorid bildet. Ich konnte dies nicht durch meine Versuche bestätigen. Wurde die chlorwasserstoffsaure Auflösung des *b* Oxyds in einer Retorte abgedampft, so destillirte zuerst Wasser und Chlorwasserstoffsäure über, aber zuletzt verflüchtigte sich flüchtiges wasserfreies Zinnchlorid. Indessen schon das zuerst erhaltene saure Wasser enthält Zinnoxyd; es ist daher bei quantitativen Analysen nicht anzurathen, eine verdünnte chlorwasserstoffsaure Auflösung von Zinnoxyd, es mag als Modification *a* oder *b* darin enthalten sein, durch Abdampfen selbst nicht bei gelinder Temperatur zu concentriren. Man vermeidet diesen Verlust nicht, wenn man zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Zinnoxyds Salpetersäure setzt und abdampft. Geschieht dies in einer Retorte, so findet man in den übergehenden Flüssigkeiten immer Zinn und Chlorwasserstoffsäure, so lange die Flüssigkeit in der Retorte klar oder nur opalisirend erscheint. Erst wenn die Salpetersäure anfängt, sich stark zu verflüchtigen, und sich viel unlösliches Zinnoxyd abscheidet, hört die Verflüchtigung des Zinns auf; dann ist aber auch schon alle Chlorwasserstoffsäure durch Destillation entfernt worden.

Auch durch einen Zusatz von Schwefelsäure kann man nicht die Verflüchtigung des Zinns vermeiden, wenn das Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchloridhydrat Schwefelsäure, so erhält man zwar bei der Destillation zuerst nur Wasser, das durch Chlorwasserstoffsäure sauer ist, und kein Zinn enthält. Später aber findet sich Zinn in der destillirten Flüssigkeit, wenn auch noch keine Schwefelsäure übergegangen ist. Fängt aber diese an, sich zu verflüchtigen, so sind die Dämpfe der Schwefelsäure von wasserfreiem flüchtigem Zinnchlorid begleitet. In der Retorte bleibt schwefelsaures Zinnoxyd, als eine weifse Masse zurück, die sich aber in wenigem Wasser auflöst, wenn dasselbe längere Zeit in Berührung mit derselben gelassen wird. Durch mehr hinzugefügtes Wasser wird aber schwefelsaures Zinnoxyd abge-

Digitized by Google

schieden. Die Salpetersäure und die Schwefelsäure können also das Zinnchlorid bei Gegenwart von Wasser zersetzen, aber nur zum Theil und erst, wenn die Schwefelsäure zu concentrirt wird, erfolgt keine Zersetzung mehr.

Dies sind im Wesentlichen die Resultate meiner Untersuchungen über die Oxyde des Zinns. Wenn man dieselben vervielfältigt, wird man gewifs noch viele andere Unterschiede zwischen den verschiedenen Modificationen dieses Oxyds finden, die hervorgehoben zu werden verdienen. In jedem Falle ist der Gegenstand von vielem Interesse, denn aufser den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure giebt es nur wenige andere Oxyde, die in ihren Auflösungen so verschiedene Eigenschaften zeigen, wie die Modificationen des Zinnoxyds.

Ich bin nicht geneigt, die Verschiedenheiten der beiden Arten des Zinnoxyds von einer verschiedenen Sättigungscapacität derselben als Säuren herzuleiten, wie man dies bei den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gethan hat. Wenn eine solche Verschiedenheit wirklich statt finden sollte, wie Frémy behauptet, worüber ich indessen keine Versuche angestellt habe, so rührt diese von dem verschiedenen isomeren Zustand der beiden Oxyde her, und ist eine Folge, nicht die Ursach derselben. Wenn man bedenkt, wie aufserordentlich manche metallische Oxyde ihre Dichtigkeiten verändern können, wenn sie verschiedenen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, also noch nach dem Glühen im wasserfreien Zustande verschiedene isomere Modificationen bilden können, so sieht man den Grund nicht ein, weshalb sich ähnliche isomere Zustände nicht auch bei den Oxyden in ihren Verbindungen und Auflösungen im Wasser bilden sollten.

Digitized by Google

II. *Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Thomas Andrews in Belfast.*

(*Philosoph. Magaz., Ser. III, T. XXXII, p.* 321.[1])

I. Verbindung von Sauerstoff mit permanenten Gasen.

Die Bestimmung der Wärmemenge, welche bei Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff entwickelt wird, hat zu verschiedenen Zeiten mehre der ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt, namentlich Crawford, Lavoisier, Dalton, Davy und in neueren Zeiten Despretz und Dulong. Die Wärme-Erregung in andern Fällen der Verbindung von Gasen ist von Dalton, Davy und Dulong der Untersuchung unterworfen worden; allein die von den beiden Ersten angewandten Methoden waren so mangelhaft, dafs die Resultate verhältnifsmäfsig wenig Werth besitzen.

Lavoisier stellte die Versuche mit seinem Calorimeter an, einem Instrumente, welches in gewissen Fällen, und wenn alle erforderlichen Vorsichtsmaafsregeln getroffen sind, genaue Resultate liefern kann, aber gegenwärtig aus einleuchtenden Gründen selten, wenn überhaupt, zu Untersuchungen dieser Art angewandt wird. Von der von Despretz angewandten Methode ist meines Wissens keine ausführliche Beschreibung veröffentlicht worden. Die kurze von Cabart gegebene Notiz[2]) macht uns nur mit der allgemeinen Form des von Dulong angewandten Apparats bekannt. Aus dieser Beschreibung erhellt, dafs Dulong's Verfahrungsweise ganz verschieden seyn mufste von der bei gegenwärtiger Untersuchung befolgten. Es darf diefs beim Vergleichen der Resultate nicht übersehen werden.

[1]) Aus einer der Pariser Akademie im März 1845 übersandten, aber, wie es scheint, von dieser bei Seite gelegten Abhandlung. *P.*

[2]) Ann. Bd. XLV. S. 461.

Digitized by Google

Bei den folgenden Versuchen wurden die Gasgemenge, bereitet in derselben Weise wie zu den gewöhnlichen eudiometrischen Versuchen, in ein Kupfergefäfs gebracht (Taf. I. Fig. 3 und 4), welches etwa 380 Kubikcentimeter faſste. Ein Gefäfs aus dünnem Kupferblech widersteht der Explosivkraft dieser Menge, selbst eines Gemisches von ölbildendem Gase und Sauerstoff. Es war, wie aus der Figur ersichtlich, verschlossen durch eine Schraube, deren Kopf eine konische, nach aufsen verengte Oeffnung hat, um einen sehr dicht schliefsenden Kork aufzunehmen. Durch diesen Kork geht ein Silberdraht *aa* und ein anderer *b* ist seitwärts an die Schraube gelöthet. Diese Dräthe sind, wie die Figur zeigt, durch einen sehr feinen Platindraht verbunden. Ist das Gefäfs Fig. 3 verschlossen, so wird der erste Silberdraht in Contact gesetzt mit einem schmalen Kupferstreifen *cc*, welcher den oberen Rand des Gefäfses umgiebt, zugleich aber von demselben isolirt ist.

Das das Gasgemenge einschliefsende und beschriebenermafsen vorgerichtete Gefäfs ward in ein anderes von gröfserer Geräumigkeit gebracht und dieses dann mit Wasser von der geeigneten Temperatur gefüllt. Das letztere wurde wiederum aufgehängt in einem Cylinder, der an beiden Enden mit beweglichen Deckeln versehen war, und endlich wurde das Ganze in ein äufseres, ebenfalls cylindrisches Gefäfs gebracht, welches sich um seine kürzere Axe in schnelle Drehung versetzen liefs. Das Ganze wird durch einen Blick auf Fig. 5 verständlich seyn, da darin die verschiedenen Theile des Apparats abgebildet sind.

Vor dem Beobachten der Anfangstemperatur liefs man den Apparat einige Zeit rotiren, um in allen seinen Theilen eine vollkommen gleichförmige Temperatur herzustellen; dann in der Stellung Fig. 5 befestigt, wurde das Thermometer durch die in den Deckeln befindlichen Oeffnungen gesteckt und die Temperatur beobachtet. Nach Fortnahme des Thermometers brachte man das Aeufsere des Apparats mit einem der Pole einer Volta'schen Batterie in Contact, während man den andern Pol durch das Wasser leitete

Digitized by Google

bis er entweder den centralen Silberdraht oder den Kupferstreifen berührte (*cc* Fig. 3). Die Lage der Drähte in diesem Zeitpunkt des Experiments erhellt aus Fig. 5. Vermöge dieser Einrichtung ward die Batterie geschlossen durch den feinen Platindraht, welcher, augenblicks erglühend, das Gasgemenge zum Verpuffen brachte. Die Mündung des Calorimeters wurde dann rasch durch einen guten Kork verschlossen, der Deckel des äufseren Gefäfses niedergedrückt und das Ganze auf 35 Secunden in Rotation versetzt, in welcher kurzen Zeit, wie sich fand, die durch die Verbindung erzeugte Wärme sich gleichmäfsig durch den Apparat verbreitete. Diese rasche Verbreitung der Wärme wurde sehr erleichtert durch das Daseyn einer kleinen Menge Wasser in dem innern Gefäfs. Das Thermometer, welches zuvor möglichst nahe auf die zu erwartende Temperatur der Flüssigkeit gebracht worden, wurde wieder in das Gefäfs gesteckt und der Wärmezuwachs beobachtet.

Die Dauer des Versuchs war so kurz, dafs kaum eine Berichtigung wegen des abkühlenden oder erwärmenden Einflusses der Luft erforderlich wurde. Die Temperatur der Luft war insgemein etwas höher als das Mittel aus der Anfangs- und End-Temperatur des Apparats; die Wärme wurde indefs so rasch ausgegeben, dafs dieser während des gröfseren Theils der Zeit sich nahe auf der Endtemperatur befinden mufste. Nach jedem Versuch liefs man den Apparat wieder 35 Sekunden lang rotiren, und beobachtete den Wärmeverlust wegen des Erkaltens. Ich habe die Hälfte dieses als die erforderliche Berichtigung angesehen, aufser beim ölbildenden Gase, wenn die Anfangstemperatur etwas niedriger als gewöhnlich war. Man wird sehen, dafs die so angebrachte Berichtigung niemals $0^{\circ},005$ C. überstieg.

Die Wärmewerthe der verschiedenen Theile des Apparats, in Wassermengen angegeben, waren folgende:

Digitized by Google

Kupfer	170 Grm.	× 0,095	=	16,15
Messing	111 -	× 0,094	=	10,43
Koth	15 -	× 0,043	=	0,64
Leder, Kork etc.				0,48
Wärme-Werth				27,70

Der Betrag des Wassers wurde immer bestimmt, indem man nach jedem Versuch den Apparat mit seinem Inhalt wägte, und das Gewicht desselben im trocknen Zustande davon abzog.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Wasserstoffgas wurde nach Herrn Dumas's Methode gereinigt, indem man es durch eine Reihe von Röhren leitete, in welchem es folgweise Lösungen von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Silber und Kalkhydrat ausgesetzt war. Dann wurde es in einem graduirtem Gefäfs über Wasser aufgefangen. Hiedurch wurde es mit einer geringen Menge atmosphärischer Luft verunreinigt, deren Betrag nothwendig genau ermittelt werden mufste. Diefs geschah durch einen besonderen Versuch, bei welchem das Gas genau auf dieselbe Weise aufgefangen wurde. Bei anderen Gasen wurde das wahre Volum aus der nach der Explosion eintretenden Verringerung hergeleitet. Die Schwierigkeit, mit den über Wasser aufgefangenen Gasen genaue Resultate zu erhalten (Wasser ist aus einleuchtenden Gründen bei dieser Untersuchung nicht zu vermeiden), ist den Chemikern so wohl bekannt, dafs es uns unnöthig scheint, hiebei länger zu verweilen. Ich habe mich jederzeit bemüht, die Absorption durch den Versuch zu bestimmen und deshalb die nöthige Berichtigung anzubringen, allein zugleich habe ich auch immer die unmittelbar beobachteten Resultate angegeben.

In folgender Tafel bezeichnet *H* das Volum des Wasserstoffgases, in Kubikcentimetern, wie es beobachtet; *Hc* dasselbe, berichtigt wegen der Beimengung von Luft, Absorption durch Wasser etc.; *B* den Barometerstand in engl. Zollen, reducirt auf 0° C.; *T* die Temperatur des Wasser-

Digitized by Google

stoffgases in Centigraden; *E* den Ueberschufs der Endtemperatur des Wassers im Calorimeter über die der Luft; *J* die gefundene Temperaturzunahme; *Jc* die berichtigte; *W* das Gewicht des Wassers im Calorimeter, ausgedrückt in Grammen, und *V* den Wärme-Werth des Gefäfses.

	1	2	3	4
H	229,3 C.C.	229,2	229,1	229,5
Hc	226,8 C.C.	226,7	226,6	227,0
B	30,17 Zoll	30,16	30,04	29,97
T	19°,7	19,8	19,3	20,0
E	0°,9	0,9	0,8	0,9
J	2°,074	2,063	2,071	2,074
Jc	2°,079	2,068	2,075	2,079
W	275,7 Grm.	278,7	277,9	273,4
V	27,7 Grm.	27,7	27,7	27,7

Für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung eines Liters trocknen Wasserstoffgases, gemessen bei 0° C. und 29″,92 Bar. (0^{m},76), mit Sauerstoff, haben wir also

1	2	3	4
3025	3043	3052	3025

Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen, so ergiebt sich für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Wasserstoff mit Sauerstoff	3063
einem Liter Sauerstoff mit Wasserstoff	6072
einem Gramm Sauerstoff mit Wasserstoff	4226
einem Gramm Wasserstoff mit Sauerstoff	33808

Die Einheit, auf welche sich diese Zahlen beziehen, ist die von Dulong angenommene, d. h. die Wärmemenge, die erfordert wird, um ein Gramm Wasser von der beim Versuch stattfindenden Temperatur einen Centigrad zu erhöhen.

Die obigen Resultate bestätigen vollkommen die Genauigkeit der Dulong'schen Versuche, deren Mittel für die bei Verbrennung eines Liters Wasserstoff erzeugte Wärme 3107 Einheiten giebt.

Die bei Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erhaltene Wärme entspringt aus zwei verschiedenen Ursachen, aus der chemischen Verbindung und aus der Verdichtung des bei der Verbindung gebildeten Dampfs. Die letztere ist ein zufälliger Umstand, der nicht eingetreten

Digitized by Google

seyn würde, wenn der Versuch bei einer über 100° C. liegenden Temperatur angestellt worden wäre. Nehmen wir die latente Wärme des Dampfs bei 20° zu 611 Einheiten, so wird die bei Verdichtung von 1,125 Grm. Dampf entwickelte Wärme 687 seyn, welche, abgezogen von 4226, für die wirklich aus der chemischen Verbindung von 1 Grm. Sauerstoff mit Wasserstoff entspringende Wärme, 3539 hinterläfst. Eine ähnliche Berichtigung läfst sich an den übrigen Zahlen anbringen.

Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Das Kohlenoxyd wurde durch Wirkung von Schwefelsäure auf Kleesäure dargestellt und die dabei gebildete Kohlensäure durch eine Lösung von Aetzkali absorbirt. Um der vollständigen Verbrennung sicher zu seyn, wurde immer ein Ueberschufs von Sauerstoff angewandt. Das rückständige Gas, nach Befreiung von seiner Kohlensäure, wurde gemessen und das ursprüngliche Volum des Kohlenoxyds hergeleitet aus der Volumverringerung des Gemenges bei der Verbrennung. Wie zuvor habe ich mich bemüht, die beobachteten Volume zu berichtigen wegen der Fehler, welche bei über Wasser angestellten eudiometrischen Versuchen unvermeidlich sind. Wegen der aus dem Wasser (20 Grm.) entbundenen Luft, die immer im inneren Gefäfse blieb, wurde auch ein wenig nachgegeben.

In der folgenden Tafel bezeichnet *M* in Cubikcentimetern das Volum des Gasgemenges vor der Verbrennung; *Mc* dasselbe berichtigt wegen der Absorption durch Wasser während der Uebertragung von dem einen Gefäfs in das andere etc.; *R* Volum des Rückstands (hauptsächlich aus überschüssigem Sauerstoff bestehend) nach der Verbrennung und Entfernung der Kohlensäure; *Rc* dasselbe berichtigt. Die übrigen Buchstaben haben die schon erklärte Bedeutung.

	1	2	3	4
M	362,2 C.C.	262,5	362,0	361,8
Mc	361,3 C.C.	361,6	361,1	360,9
R	24,2 C.C.	24,2	23,3	23,9

Digitized by Google

	1	2	3	4
Rc	24,3 C.C.	24,3	23,4	24,0
B	30″,09	30,09	30,08	30,04
T	15°,7	15,8	15,5	15,7
E	1°,0	0,9	0,9	1,0
J	2°,148	2,132	2,151	2,167
Jc	2°,153	2,137	2,156	2,172
W	270,7 Grm.	272,0	271,0	266,6
V	27,9 Grm.	27,9	27,7	27,7

Die bei Verbrennung von einem Liter trocknen Kohlenoxydgases, gemessen bei 0° und 29″,92, entwickelte Wärme ist also

1	2	3	4
3063	3053	3060	3051

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Kohlenoxyd mit Sauerstoff	3057
einem Liter Sauerstoff mit Kohlenoxyd	6114
einem Gramm Sauerstoff mit Kohlenoxyd	4255
einem Gramm Kohlenoxyd mit Sauerstoff	2431

Das Mittel aus Dulongs Versuchen ist 3130 für die Verbrennung von einem Liter Kohlenoxyd.

Sumpfgas und Sauerstoff.

Das Sumpfgas wurde aus einem Pfuhl erhalten. Es enthielt, wie gewöhnlich, einen starken Antheil Stickgas. Zur Verbrennung desselben wurde ein grofser Ueberschufs von Sauerstoff angewandt.

	1	2	3
M	360,2 C.C.	359,0	360,0
Mc	359,3 C,C.	358,1	359,1
R	105,0 C.C.	108,5	125,2
Rc	105,8 C.C.	109,4	126,1
B	30″,10	30,10	30,10
T	15°,8	15,7	14,1
E	1°,0	1,0	1,0
J	2°,504	2,457	2,317
Jc	2°,509	2,462	2,322
W	268,1 Grm.	268,7	268,7
V	28,1	28,1	28,1

Digitized by Google

Wärmeentwicklung bei Verbrennung von 1 Lit. Sumpfgas bei 0° und 0m,76

9413 9431 9420

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Sumpfgas mit Sauerstoff	9420
einem Liter Sauerstoff mit Sumpfgas	4716
einem Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas	3277
einem Gramm Sumpfgas mit Sauerstoff	13108

Ein einziger Versuch mit dem künstlichen, aus essigsaurem Kali bereiteten Sumpfgase gab 9171 für die bei Verbrennung von einem Liter erzeugte Wärme. Das Gas war indefs nicht frei von empyreumatischem Geruch.

Machen wir wegen der durch Verdichtung des Wasserdampfs erzeugten Wärme eine ähnliche Berichtigung wie zuvor beim Wasserstoff, so erhalten wir als wahre Wärme, die bei der Verbindung eines Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas entsteht, 2931 Einheiten.

Oelbildendes Gas und Sauerstoff.

Das auf gewöhnlicher Weise bereitete und gereinigte ölbildende Gas enthielt noch, wie sich fand, 6,4 Vol. Kohlenoxyd auf 100 Vol., übereinstimmend mit der zuerst von J. Davy gemachten Beobachtung. Es ist nöthig, bei Reduction der Resultate auf die durch Verbrennung dieses Antheils Kohlenoxyd entwickelte Wärme Rücksicht zu nehmen. Um der Verbrennung sicher zu seyn und um zugleich die Explosivkraft zu schwächen, wurden auf jedes Volum ölbildendes Gas beinahe vier und ein halbes Volumen Sauerstoff genommen.

	1	2	3
M	364,8 C.C.	364,0	364,2
Mc	363,9 C.C.	363,1	363,9
R	110,3 C.C.	106,4	110,4
Rc	111,2 C.C.	107,3	111,3
B	30″,15	30,23	30,23
T	13°,6	13,3	13,7
E	0°,8	1,0	1,0

Digitized by Google

	1	2	3
J	3°,015	3,163	3,033
Jc	3°,017	3,166	3,036
W	265;3 Grm.	255,7	264,2
V	28,1 Grm.	28,1	28,1

Wärmeentwicklung von 1 Liter bei 0° und 0m,76

15056	14979	15012

Hienach haben wir also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter ölbildenden Gases mit Sauerstoff	15016
einem Liter Sauerstoff mit ölbildendem Gase	5005
einem Gramm Sauerstoff mit ölbildendem Gase	3483
einem Gramm ölbildenden Gases mit Sauerstoff	11942

Dulong's Versuche schwanken, für ein Liter ölbildenden Gases, von 15051 bis 15576.

Berichtigt wegen der durch Verdichtung des Wasserdampfs entstandenen Wärme, reducirt sich die obige Zahl 3483 auf 3252, und so im Verhältnifs jede der übrigen.

II. Verbindung des Sauerstoffs mit starren und flüssigen Körpern.

Um die bei Verbindung von starren und flüssigen Körpern mit Sauerstoff erzeugte Wärme zu bestimmen, war eine bedeutende Abänderung des Apparats erforderlich. Die Langsamkeit der Verbindung in vielen Fällen machte es nothwendig in gröfserem Maafsstabe zu arbeiten, und da der Apparat nicht mehr umgekehrt werden konnte, war es auch nöthig, die Wärme auf eine andere Weise zu vertheilen.

Fig. 1. Taf. I. zeigt die allgemeine Form des Apparats. Die Vereinigung geschah in einem etwa 4 Liter fassenden Kupfergefäfs. Der brennbare Körper wurde in einem Platinnapf (Fig. 2) gelegt, welches, mittelst Platindrähte, am Deckel des Kupfergefäfses hing. Ein vierter Draht, ebenfalls von Platin, aber durch Einschliefsung in ein Glasrohr isolirt, ging durch eine Oeffnung des Deckels und gemeinschaftete unten, durch einen sehr feinen Platindraht,

Digitized by Google

mit dem Platinnapf, und oben mit einer kreisrunden Kupferscheibe, welche man einzeln in Fig. 2 und in ihrer gehörigen Lage in Fig. 1 erblickt. Vor Anfang des Versuchs war diese Scheibe wohl befestigt am Deckel des Kupfergefäfses, jedoch sorfältig isolirt davon. Brachte man also die Scheibe und irgend einen Theil des Kupfergefäfses in Contact mit den beiden Polen einer Volta'schen Batterie, so kam der dünne Platindraht augenblicklich zum Glühen.

Bei Anstellung eines Versuchs wurde erst das Kupfergefäfs mit reinem Sauerstoffgas gefüllt, dann der Deckel mit daran hängendem Platinnapf u. s. w. aufgesetzt, die Kupferscheibe am Deckel befestigt und deren metallische Verknüpfung mit dem isolirten Draht *c* sorgfältig vollzogen. Hierauf brachte man das Ganze in das Calorimeter, welches die gehörige, zuvor auf die erforderliche Temperatur abgekühlte und gewägte Menge Wasser enthielt. Das innere Gefäfs wurde durch den senkrechten Stab *aa* an seiner Stelle gehalten. Das Calorimeter wurde bedeckt durch einen Deckel, worin Oeffnungen für den senkrechten Stab und das Thermometer, und endlich wurde das Ganze umgeben von einem äufseren Gefäfs von Weifsblech, um die Effecte der Strahlung abzuhalten. Ein Blick auf die Fig. 1 Tafel I. wird die Details der Vorrichtung verständlich machen. Mittelst des horizontalen Arms *cc* konnte das innere Gefäfs in dem Wasser des Gefäfses bewegt werden. Ein bei *b* sichtbarer Stift beschränkte die Bewegung des senkrechten Stabes auf solche Grenzen, dafs das innere Gefäfs niemals bei der Bewegung zur Oberfläche des Wassers im Calorimeter heraustreten konnte. An den Seiten und auf dem Boden des inneren Gefäfses waren hohle Knöpfchen angebracht, welche zu allen Zeiten die beiden Gefäfse in einem gewissen Abstand erhielten.

Vor Beginn eines Versuchs wurde das innere Gefäfs sanft auf- und abbewegt, bis jeder Theil des Apparats eine und dieselbe Temperatur erlangt hatte. Das Glühen wurde in ähnlicher Weise, wie es schon im ersten Abschnitt beschrieben worden, bewerkstelligt, indem man den senkrech-

Digitized by Google

ten Stab und die Kupferscheibe resp. mit den Polen einer galvanischen Batterie in Berührung setzte. Die zur Aufnahme des Thermometers dienende Oeffnung des Deckels nahm hernach auch den galvanischen Draht auf. Nachdem die Verbrennung begonnen hatte, bewegte man das innere Gefäfs in dem Calorimeter eine hinreichende Zeit sanft auf und nieder, damit nicht nur die Verbrennung vollständig geschähe, sondern auch die dabei entwickelte Wärme gleichförmig durch den ganzen Apparat verbreitet würde. Bei jedem Versuch wurde nach der Beobachtung der Endtemperatur das Umrühren zwei Minuten lang wiederholt, um völlig sicher zu seyn, dafs die gesammte Wärme erhalten worden sey.

Die längere Dauer dieser Versuche machte die Berichtigung für den erkältenden oder erwärmenden Einfluſs der Luft von gröfserer Wichtigkeit als bei den früheren Beobachtungen. Mit absoluter Genauigkeit den Werth dieser Berichtigungen unter den verschiedenen Umständen eines jeden Versuches zu bestimmen, würde ungemein schwierig gewesen seyn. Ich bemühte mich daher, die Versuche so einzurichten, dafs der Betrag der in jedem Fall anzubringenden Berichtigung sehr klein wurde, so klein nämlich, dafs eine unvollkommne Annäherung practisch hinreichte. Vermöge der Effecte der Reibung, der Nähe des Beobachters und anderer Ursachen war bei gleichen Unterschieden zwischen der Temperatur der Luft und der des Apparats der erwärmende Einfluſs immer gröfser als der erkältende; und aus denselben Gründen zeigte der Apparat, nur wenn das Thermometer darin etwa $0^0,3$C höher stand als in der umgebenden Luft, eine stationäre Temperatur. Bezeichnen wir mit a den Unterschied zwischen der Temperatur der Luft und der des Apparats, so wird die Berichtigung V wegen des Gewinns oder Verlustes an Wärme des Apparats während m Minuten ausgedrückt durch die Formel

$$V = \mp m\ (a \pm 0{,}3^0)\ 0^0{,}0025$$

Die durch diesen Ausdruck gegebenen Werthe von V

Digitized by Google

stimmen innerhalb der bei diesen Versuchen vorkommenden Temperaturen sehr genau mit den directen Ergebnissen der Beobachtung.

Die Zeit, welche gewöhnlich zwischen der Beobachtung der Anfangs- und der Endtemperatur verflofs, betrug 16 Minuten; und in solchen Fällen wurde angenommen, dafs sich der Apparat anderthalb Minuten lang in der Minimumtemperatur, acht Minuten lang in dem Maximum und während der Zwischenzeit in der Lufttemperatur befand. In anderen Fällen, wo die Verbrennung rascher geschah, wurden die Berichtigungen in der Annahme gemacht, dafs der Apparat sich eine Minute lang in der Minimumtemperatur und während der Hälfte der ganzen Dauer des Versuchs in der Maximumtemperatur befand.

Kohle und Sauerstoff.

Als Kohle wurde Holzkohle angewandt. Sie war nach Hrn. Dumas's Methode von allen oxydirbaren Stoffen gereinigt, erst durch Kochen mit starkem Königswasser und dann durch mehrstündiges starkes Rothglühen in trocknem Chlorgas. Um endlich alle flüchtigen Verbindungen auszutreiben, wurde sie unter einer Lage von Holzkohle einer starken Weifsgluth ausgesetzt; die erdigen Unreinigkeiten, nebst einer gewissen Portion Kohle (die trotz des grofsen Ueberschusses an Sauerstoff immer der Verbrennung entging), blieben bei jedem Versuch in der Platinschale zurück. Indem man das Gewicht des Rückstands von dem der ursprünglich genommenen Kohle abzog, wurde das Gewicht der verzehrten Kohle sogleich erhalten. Um die Kohle mit Genauigkeit zu wägen, wurde sie, fein gepülvert, in das schon erwähnte Platinnapf gethan, und, nachdem sie darin noch bis zum Glühen erhitzt worden, dieses in eine Kupferbüchse eingeschlossen, welche, wenn sie durch ihren Deckel verschlossen war, nur durch eine sehr kleine Oeffnung mit der äufsern Luft gemeinschaftete. Dann liefs man das Ganze im Vacuo über Schwefelsäure erkalten, und, nach der Erkaltung, einen Strom von trockner

Digitized by Google

Luft in den Behälter eintreten. Zuletzt wurde die Oeffnung im Deckel verschlossen und das Gewicht des Ganzen bestimmt.

Um eine vollständige Verbrennung zu erlangen, wurde ein grofser Ueberschufs von Sauerstoff angewandt; allein selbst bei dieser Vorsicht war bei mehren der folgenden Versuche Kohlenoxyd in dem Gasrückstand zu entdecken.

In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Gewicht der verbrannten Substanz, und *T* die Temperatur der Luft; die übrigen Buchstaben haben die frühere Bedeutung.

	1	2	3	4
M	1,088 Grm.	1,177	0,980	0,957
T	10°,6	10,4	9,6	10,3
E	0°,3	0,5	0,7	0,5
J	2°,473	2,648	2,238	2,194
Jc	2°,464	2,644	2,239	2,191
W	3183 Grm.	3214	3176	3193
V	180 Grm.	180	180	180

	5	6	7	8
M	0,974 Grm.	0,550	0,540	0,626
T	10°,0	9,8	9,0	9,0
E	0°,5	0,9	0,3	0,8
J	2°,153	1,438	1,430	1,627
Jc	2,150	1,447	1,425	1,633
W	3229 Grm.	2768	2728	2723
V	180 Grm.	174	174	174

Hieraus

1	2	3	4	5	6	7	8
7616;	7624;	7667;	7722;	7825;	7760;	7658;	7557.

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Kohle mit Sauerstoff 7678
einem Grm. Sauerstoff mit Kohle 2879
einem Liter Sauerstoff mit Kohle 4137

Diese Zahlen können nicht für vollkommen genau gehalten werden, sondern bleiben vermuthlich etwas unter der Wahrheit, weil sich, wie schon erwähnt, eine kleine Menge Kohlenoxyd bildete. Die Dulong'schen Resultate

Digitized by Google

weichen von einander noch mehr ab als die vorstehenden, ohne Zweifel ebenfalls wegen Bildung veränderlicher Mengen von Kohlenoxyd. Seine Zahlen für ein Liter verbrauchten Sauerstoffs schwanken von 3770 bis 4004, wovon das Mittel 7288 Einheiten für die bei Verbrennung eines Gramm Kohle erzeugte Wärme giebt. Die dafür von Despretz gegebene Zahl ist 7912. Die alten Versuche von Lavoisier zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den eben erhaltenen Zahlen; erwägt man die Form des angewandten Apparats und den Kindheitszustand der Wissenschaft zur Zeit als sie angestellt wurden, so liefern sie ein merkwürdiges Beispiel von der Genauigkeit und Geschicklichkeit, durch welche so viele Werke jenes eminenten Naturforschers ausgezeichnet sind. Er fand, dafs 1 Pfund Kohle durch Verbrennung 96,5 Pfund Eis schmelze, was 7624 Einheiten entspricht. Bei Herleitung dieser letzten Zahl ward die latente Wärme des Wassers, gemäfs den Versuchen von De la Provostaye und Desains, zu 79° angenommen. Die Resultate von Crawford und Dalton über die bei Verbrennung von Holzkohle entwikkelte Wärme sind ganz falsch [1]).

1) Seit das Obige geschrieben wurde, ist der französischen Akademie von den Hrn. Fabre und Silbermann eine ausgedehnte Untersuchung über denselben Gegenstand mitgetheilt worden (*Comp. rend. XX.* 1565 und XXI. 944). Diese fanden, dafs die Wärmeentwicklung bedeutend abgeändert wird durch den physischen Zustand, in welchem sich die Kohle vor der Verbrennung befindet. Ihren Versuchen zufolge beträgt nämlich im Mittel die entwickelte Wärmemenge beim Diamant 7824, beim natürlichen Graphit 7796, beim künstlichen Graphit 7760 und bei der Holzkohle 8080 Einheiten. Bei diesen Versuchen wurde die bei jeder Verbrennung gebildete Menge Kohlenoxyd bestimmt und darnach das direct gefundene Resultat berichtigt.

In Betracht der grofsen Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich längst beabsichtigt, die Untersuchung zu wiederholen und habe schon einige neue Resultate erhalten, doch im noch sehr unvollkommenen Zustand. Aus einer rohen Schätzung der bei den im Text beschriebenen Versuchen gebildeten Menge von Kohlenoxyd schlofs ich damals, dafs die wahre Menge der bei Verwandlung der Kohle in Kohlensäure entwikkelten Wärme etwa 7900 Einheiten oder beinahe die von Despretz gefundene Zahl betrage. Bei Wiederholung der Versuche fand ich,

Digitized by Google

Als Schwefel dienten Schwefelblumen, durch Waschen befreit von der Säure, mit denen sie immer verunreinigt sind. Sie hinterliefsen einen geringen erdigen Rückstand, dessen Gewicht am Ende eines jeden Versuchs bestimmt und vom ursprünglichen Gewicht derselben abgezogen wurde. Bei der Verbrennung entstand eine kleine Menge Schwefelsäure (etwa 3 Proc. des Schwefels entsprechend), weshalb die experimentellen Resultate die bei Verwandlung des Schwefels in schweflige Säure entwickelte Wärme etwas zu grofs angeben mufsten. Bei diesen Versuchen wurde die Wärme innerhalb acht Minuten ausgegeben.

dafs, wenn Holzkohle, statt in ein Platinnapf gelegt zu werden, in einen Korb von feinem Platindraht gelegt wird, die Verbrennung mit solcher Lebhaftigkeit vor sich geht, dafs nicht mehr als $\frac{1}{100}$ der Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird. Bei einem einzigen, auf diese Weise angestellten Versuch mit Holzkohle (jedoch nicht vollkommen gereinigter) erhielt ich 7860 Einheiten, was, berichtigt wegen des gebildeten Kohlenoxyds, 7881 Einheiten geben würde für die gesammte Wärme, die bei Umwandlung der Kohle in Kohlensäure erzeugt wird.

Diefs stimmt nahe mit den Versuchen von Fabre und Silbermann über die Verbrennung des Diamants und Graphits, weicht aber ab von deren Versuchen mit der Holzkohle selbst. Fernere Versuche sind erforderlich, um diese schwierige Frage zu lösen.

Für jetzt will ich nur auf den scheinbar anomalen Umstand in Fabre und Silbermann's Resultaten aufmerksam machen, dafs, während Holzkohle bei Verbindung mit Sauerstoff weit mehr Wärme entwickelte als Graphit und Diamant, die beiden letzteren fast dieselbe Wärmemenge lieferten. Die Analogie der specifischen Wärmen dieser drei Formen von Kohlenstoff steht in Widerspruch mit solchem Resultat, wie aus folgendem Versuch erhellen wird.

	Specifische Wärme (Regnault)	Verbindungswärme (Fabre et Silbermann).
Diamant	0,147	7824
Graphit	0,201	7778
Holzkohle	0,242	8080

Während also die Holzkohle zugleich an specifischer Wärme und an Verbindungswärme den Graphit übertrifft, erzeugt der letztere, bei höherer specifischer Wärme, eine geringere Verbindungswärme als der Diamant. (Sollte die Holzkohle ganz frei von Wasserstoff gewesen seyn? P.)

Digitized by Google

	1	2	3	4
M	3,087 Grm.	3,089	3,240	3,114
T	10°,4	12,8	8,0	3,7
E	1°,0	1,0	1,5	0,9
J	2°,510	2,436	2,467	2,461
Jc	2°,512	2,438	2,476	2,462
W	2699 Grm.	2739	2818	2737
V	175 Grm.	175	175	175

Hieraus

1	2	3	4
2338	2300	2287	2302

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbrennung von

einem Grm. Schwefel mit Sauerstoff 2307
einem Grm. Sauerstoff mit Schwefel 2307
einem Liter Sauerstoff mit Schwefel 3315

Dulong's Versuche ergaben 2452 bis 2719 Einheiten als Wärme für jedes Gramm verbrannten Schwefels.

Alkohol und Sauerstoff.

Der angewandte Alkohol war vollkommen rein. Er besafs bei 15° C. die Dichte 0,7959 und wurde immer, unmittelbar vor seinem Gebrauch, über einem grofsen Ueberschufs von reinem Kalk abgezogen. Die Hauptschwierigkeit bei Untersuchung der Wärme, die durch Verbrennung des Alkohols entwickelt wird, bestand darin, nach seiner Einführung in das Sauerstoffgas alle zu seiner Verbrennung erforderlichen Vorrichtungen zu machen, ehe eine merkliche Menge verdunstet war. Die kürzeste Zeit, in welcher ich diefs zu bewerkstelligen im Stande war, betrug sieben Minuten; es leidet jedoch wenig Zweifel, dafs jede während dieser Zeit etwa verdampfte Portion Alkohol mit dem Rest verbrannt worden sey. Jeder Versuch dauerte fünf Minuten.

	1	2	3	4
M	1,063 Grm.	0,890	0,943	0,962
T	9°,4	10,1	9,8	9,5
E	1°,4	0,7	1,2	1,0
J	2°,555	2,040	2,204	2,288

Digitized by Google

	1	2	3	4
Jc	2°,558	2,039	2,206	2,289
W	2686 Grm.	2773	2742	2745
V	174 Grm.	174 Gr.	174	174

Hieraus

1	2	3	4
6883	6752	6821	6946

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von

einem Grm. Alkohol mit Sauerstoff 6850
einem Grm. Sauerstoff mit Alkohol 3282
einem Liter Sauerstoff mit Alkohol 4716

In zwei Versuchen fand Dulong für die bei Verbindung eines Liters Alkoholdampfs mit Sauerstoff erzeugte Wärme 14310 und 14441 Einheiten. Die entsprechende Zahl, aus vorstehenden Versuchen abgeleitet, ist 14156.

Phosphor und Sauerstoff.

Das innere Gefäfs wurde, durch Verdrängung, mit trocknem Sauerstoffgas gefüllt. Statt des Platinnapfs wurde eine flache Schale von dünnem Meifsner Porzellan genommen, da das Platin bei der hohen Temperatur, bei welcher der Phosphor in Sauerstoffgas verbrennt, mit jenem eine Verbindung eingeht. Der Versuch währte zehn Minuten, wegen der Langsamkeit, mit welcher die Porzellanschale ihre Wärme abgab.

	1	2	3
M	0,764 Grm.	0,773	0,729
T	4°,5	4,8	4,1
E	1°,2	1,4	1,7
J	2°,504	2,498	2,321
Jc	2°,511	2,509	2,336
W	1644	1659	1658
V	117	117	117

Hieraus

5788	5764	5688

Also haben wir für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Phosphor mit Sauerstoff 5747

Digitized by Google

einem Grm. Sauerstoff mit Phosphor 4509
einem Liter Sauerstoff mit Phosphor 6479

Zink und Sauerstoff.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Zink war von den reinsten, im Handel vorkommenden Varietäten des Metalls sorgfältig abdestillirt worden. Es ward in der Kälte kaum von verdünnter Schwefelsäure angegriffen. Es enthielt jedoch noch 0,0005 Blei, allein, diese Spur von Unreinigkeit konnte auf Versuche wie diese keinen Einfluſs ausüben.

Um bei der Verbrennung das Zusammensintern der feinen Theile des Zinks zu verhüten, wurde es im Zustande sehr feinen Feilichts mit der Hälfte seines Gewichts an gepülvertem Quarz vermischt. Die Verbrennung des Zinks wurde mit Hülfe einer kleinen Portion Phosphor (etwa 0,008 Grm. bei jedem Versuch) bewerkstelligt, den man auf die gewöhnliche Weise durch eine Volta'sche Batterie entzündete. Bei Berechnung der Resultate wurde die durch die Verbrennung des Phosphors erzeugte Wärme abgezogen.

Es würde bei diesem Metall offenbar unmöglich gewesen seyn, die Menge des durch die Verbrennung gebildeten Oxyds zu sammeln; und eben so wenig war es ausführbar das Gewicht des der Oxydation entgangenen metallischen Zinks zu bestimmen, da bei jedem Versuch eine Legirung von Zink und Platin gebildet wurde. Um das Platinnapf vor rascher Zerstörung durch die letztere Wirkung zu schützen, war es nöthig, bei jedem Versuch ein Stück dünnes Platinblech unter das Zink zu legen. Aus diesen Gründen blieb denn nichts anders übrig als bei jedem Versuch die Menge des verzehrten Sauerstoffs zu messen. Dieſs geschah, nachdem der Temperaturanwuchs beobachtet worden, durch Bestimmung des verschwundenen Gasvolums. Es hatte einige Schwierigkeit, dieſs mit Genauigkeit zu thun, ich hatte indeſs jede Vorsicht getroffen, um Fehler zu vermeiden. In den beiden folgenden Tafeln ist *M* das Volum des verzehrten Sauerstoffs. Es wurde im feuchten Zustand gemessen.

Digitized by Google

	1	2	3
M	715 C.C.	793	697
B	30″,16	30,14	30,10
T	6°,7	6,9	7,4
E	1°,7	2,3	1,3
J	3°,077	3,436	3,027
Jc	3°,099	3,471	3,041
W	1617 Grm.	1599	1611
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	7717	7728	7684

Aus diesen Datis erhalten wir für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Zink mit Sauerstoff 1301
einem Grm. Sauerstoff mit Zink 5366
einem Liter Sauerstoff mit Zink 7710

Dulong fand 7378 bis 7753 für die Wärme, welche bei Verbindung eines Liters Sauerstoff mit Zink entwickelt wird.

Eisen und Sauerstoff.

Die Versuche mit Eisen wurden in derselben Weise wie die vorhergehenden angestellt, nur mit dem Unterschied, dafs dem fein zertheilten Metall kein Quarz beigemengt war. Die Verbrennung geschah mittelst 0,001 Grm. Phosphor.

	1	2	3
M	957 C.C.	982	859
B	30″,21	30,06	30,01
T	7°,9	7,4	8,6
E	1°,4	1,2	0,8
J	3°,180	3,272	2,821
Jc	3,193	3,281	2,822
W	1610 Grm.	1611	1615
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	5935	5970	5914

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung

eines Gramms Sauerstoff mit Eisen 4134
eines Liters Sauerstoff mit Eisen 5940

Digitized by Google

Bei den Versuchen mit diesem und den andern Metallen wurde der Betrag des Sauerstoffs bestimmt durch die Gewichtsvermehrung des Metalls nach beendigter Verbrennung. Das Zinn wurde mit der Hälfte seines Gewichts an gepülvertem und frisch geglühtem Quarz gemengt und das Gewicht dieses Gemenges sorgfältig bestimmt, sowohl vor als nach dem Versuch. Um die Verbrennung einzuleiten, waren nur 0,001 Grm. Phosphor erforderlich. Die durch Verbrennung dieses Phosphors erzeugte Wärme beträgt beinahe sechs Einheiten, allein da ein Theil desselben sich mit dem Zinn verbindet und dadurch der Verbrennung entgeht, so habe ich nur vier Einheiten als Berichtigung vom Endresultat abgezogen. Dieselbe kleine Menge Phosphor fand sich bei allen folgenden Versuchen mit Sauerstoff ausreichend. In einigen Fällen hätte man dieselbe wohl ganz entbehren können, allein da sie allemal den Erfolg des Versuchs sehr sicher machte und zugleich nur eine sehr unbedeutende Berichtigung einführte, so wurde sie immer angewandt. In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Gewicht des von den Metallen oder Oxyden absorbirten Sauerstoffs.

	1	2	3
M	1,574 Grm.	1,256	1,072
T	9°,1	10,3	7,6
E	2°,4	1,2	0,9
J	3°,815	3,060	2,611
Jc	3°,850	3,072	2,615
W	1616 Grm.	1620	1611
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	4235	4244	4210

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinn 4230
einem Liter Sauerstoff mit Zinn 6078

Digitized by Google

Zinnoxydul und Sauerstoff.

Das Zinnoxydul wurde nach Frémy's Vorschrift durch Kochen des Oxydhydrats mit verdünnter Lösung von Kalihydrat bereitet. Dann wurde es in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas bei schwacher Rothgluth getrocknet. Der Versuch wurde wie der letzte angestellt. Die gesammte Wärme war in 16 Minuten ausgegeben.

	1	2	3
M	1,716 Grm.	1,213	1,085
T	8°,0	9,3	11,3
E	2°,8	1,5	1,6
J	4°,286	3,013	2,723
Jc	4°,329	3,029	2,744
W	1611 Grm.	1618	1610
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	4353	4328	4364

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinnoxydul 4349
einem Gramm Zinnoxydul mit Sauerstoff 521
einem Liter Sauerstoff mit Zinnoxydul 6249

Kupfer und Sauerstoff.

Das angewandte Kupfer wurde durch Reduction des reinen Oxyds mittelst Wasserstoffgases dargestellt. Der Versuch war in jeder Hinsicht den beiden letzten ähnlich.

	1	2	3
M	1,629 Grm.	2,040	2,387
T	3°,9	9,2	9,6
E	0°,3	0,4	1,4
J	2°,310	2,834	3,258
Jc	2°,302	2,826	3,272
W	1603 Grm.	1613	1609
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	2427	2393	2362

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

Digitized by Google

einem Grm. Sauerstoff mit Kupfer 2394
einem Liter Sauerstoff mit Kupfer 3440

Kupferoxydul und Sauerstoff.

Das Kupferoxydul wurde dargestellt durch Einwirkung von Glucose auf eine siedende mit Aetzkali versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Das dadurch erhaltene Oxydul wurde getrocknet, zuerst in Luft bei einer nicht 100° übersteigenden Temperatur, und dann bei schwacher Rothgluth in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas. Die Verbrennung geschah in gewöhnlicher Weise, allein die Resultate stimmten bei verschiedenen Versuchen nicht wohl mit einander überein, und die Verbrennung schritt so langsam vor, dafs zu jedem Versuch fast eine halbe Stunde erforderlich war. Zum Berichtigen des abkühlenden Einflusses der Luft ward angenommen, dafs der Apparat 22 Minuten lang sich in der Maximum-Temperatur befand.

	1	2	3
M	1,289 Grm.	1,785	1,814
T	9°,2	10,3	11,0
E	0°,9	0,9	0,9
J	1°,662	2,338	2,437
Jc	1°,690	2,365	2,464
W	1597 Grm.	1603	1614
V	117 Grm.	117	117
Hieraus	2243	2275	2347

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Sauerstoff mit Kupferoxydul 2288
einem Grm. Kupferoxydul mit Sauerstoff 256
einem Liter Sauerstoff mit Kupferoxydul 3288

Die letzten vier Versuchsreihen sind der, ich glaube, von Dulong aufgestellten Ansicht günstig, dafs die Wärmemengen, welche bei Verbindung eines Metalls und seines Oxyds mit Sauerstoff entwickelt werden, gleich seyen für gleiche Mengen absorbirten Sauerstoffs. So haben wir beim

Digitized by Google

beim *Zinn* und seinem *Oxydul* für ein Gramm sich verbindenden Sauerstoffs die Zahlen

4230 und 4349

und beim *Kupfer* und seinem *Oxydul*

2394 und 2288.

Beim Zinn und seinem Oxydul stimmen Dulong's Versuche mit diesem Schlufs. Ich mufs jedoch bemerken, dafs die vorhin mit Kupferoxydul erhaltenen Resultate nur als Annäherungen betrachtet werden dürfen, und dafs fernere Versuche nothwendig sind, um zu entscheiden, ob die obigen Unterschiede bei genau ermittelten Zahlen verschwinden oder wachsen. Der Satz ist jedenfalls nur für Metalle gültig, die, wie Zinn und Kupfer, im Stande sind, niedrigere Oxyde zu bilden als die bei ihrer Verbrennung in Sauerstoffgas entstehenden.

Unter den gasigen Verbindungen ist die Wärme, welche bei Verbrennung gleicher Volume Wasserstoff und Kohlenoxyd entwickelt wird, beinahe dieselbe, nämlich 3036 für ein Liter des ersteren und 3057 für eins vom letzteren. Allein diese Uebereinstimmung ist mehr scheinbar als wirklich und würde gänzlich verschwinden, wenn die Versuche strenge unter identischen Umständen gemacht wären, d. h. in solcher Weise, dafs die entstehenden Producte in beiden Fällen im Gaszustande erhalten worden wären. In der That berichtigen wir die Zahl für die Wärme bei Verbrennung von Wasserstoff wegen der latenten Wärme des Wasserdampfs, so kommt sie auf 2540 zurück, eine Zahl, die bei weitem nicht identisch ist mit 3057.

Aus Dulong's Versuchen ist gefolgert worden, dafs die durch Verbrennung eines zusammengesetzten Gases entwickelte Wärme gleich sey der, welche durch Verbrennung seiner Bestandtheile entwickelt wird. Allein dieser Satz würde zu dem sehr unwahrscheinlichen Schlufs führen, dafs die Trennung der Elemente des zusammengesetzten Gases von keiner thermischen Aenderung begleitet sey. Indefs, mag diefs der Fall seyn oder nicht, so ergiebt sich der Satz doch nicht als eine rechtmäfsige Folgerung weder aus den

Digitized by Google

Versuchen Dulong's noch aus den in diesem Aufsatz enthaltenen. Wenn wir, dieser Hypothese gemäfs, versuchen aus den mit Sumpf- und ölbildendem Gas erhaltenen Resultaten die Wärme herzuleiten, die durch Verbrennung eines Liters Kohlendampf entwickelt wird, so werden wir zu zwei sehr verschiedenen Zahlen geführt. Nämlich:

	Dulong	Andrews
Ein Liter Sumpfgas giebt	9588	9420
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Ein Liter Kohlendampf sollte geben	3376	3348
Ein Liter ölbild. Gas giebt	15338	15014
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Ein Liter Kohlendampf sollte geben	4563	4471

Die experimentellen Resultate, auf diese Weise ausgelegt, führen also zu zwei sehr verschiedenen Zahlen für die Wärme, welche bei Umwandlung des Kohlendampfs in Kohlensäure entwickelt werden.

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. *Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen;*
von Hrn. N. de Senarmont.

(*Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XXII, p.* 179.)

Zweite Abhandlung.

In der Sitzung vom 27. Dec. v. J. habe ich der Akademie Untersuchungen über die Wärme-Leitungsfähigkeit krystallisirter Substanzen vorgelegt [1]). Zahlreiche Versuche, die in jener Abhandlung auseinandergesetzt sind, zeigen, dafs in Mitteln dieser Art die Leitungsfähigkeit nicht immer allseitig gleich ist ringsum jeden Punkt; so dafs die isothermen Flächen, statt wie in homogenen Mitteln, Kugeln zu

1) Annal. Bd. LXXIV, S. 190.

Digitized by Google

seyn, Umdrehungs-Ellipsoïde und selbst dreiaxige Ellipsoïde seyn können.

Nachdem ich dieses Fundamentalfactum durch mannigfache Versuche an verschiedenen Substanzen festgestellt hatte, zeigte ich in wenig Worten, wie viele interessante Versuche sich natürlich an diese ersten Erscheinungen anreihen und wie wichtig es wäre, die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sie mit den verschiedenen Krystallformen verknüpft seyen.

Gegenwärtig will ich meine erste Arbeit vervollständigen durch Lösung eines Theils der Aufgaben, die ich mir gestellt hatte. Zwar konnte ich meine Untersuchungen nicht auf alle die Krystalle ausdehnen, die ich prüfen wollte; allein da sie schon eine grofse Anzahl verschiedenartiger Substanzen umfassen und überdiefs sehr scharf und vollkommen übereinstimmend sind, so glaube ich jetzt ein Recht zu haben, die Resultate derselben zu verallgemeinern und die Gesetze, welche ich in dieser Abhandlung aufstellen werde, als hinreichend bewiesen zu betrachten.

Das experimentelle Verfahren ist in meiner ersten Abhandlung beschrieben und hat keine wesentliche Aenderung erlitten; nur habe ich oft statt der Metallröhre, durch die ein heifser Luftstrom ging, einen soliden Stab genommen. Die innere Leitungsfähigkeit des Silbers überträgt auf den auf die konische Spitze geschobenen Krystall eine hinreichende Wärmemenge und diese Spitze kann weit feiner seyn, was zum Operiren mit Platten von sehr kleinen Dimensionen eine wesentliche Bedingung ist. Das Loch läfst sich so auf einen Durchmesser von $0^{mm},75$ bis $0^{mm},25$ zurückführen. Uebrigens liefs ich den Platten ihre unregelmäfsige Gestalt, hielt jedoch immer mit der Anwendung der Wärme ein, ehe die durch das geschmolzene Wachs gezeichneten Curven sich dem Rande derselben sehr genähert hatten. Die isothermen Curven waren oft sehr klein; ich maafs ihre Durchmesser mit einem Kathetometer versehen mit einem Fernrohr, welches linear sieben bis acht Mal vergröfserte. Ich lafse diese Messungen fort, da sie kein Interesse haben,

Digitized by Google

und gebe nur das Verhältnifs der Hauptdurchmesser, so wie die Lage derselben gegen gewisse wohl bestimmte Linien der Krystallform.

Ich werde übrigens fortfahren, diesen isothermen Curven und Flächen den Namen *Ellipsen* und *Ellipsoïden* zu geben, bemerke aber wiederholt, dafs ich diese Namen nicht im streng geometrischen Sinne nehme, da die Messungen nicht scharf genug sind, um den Beweis einer vollkommenen Identität damit zu liefern, obwohl der allgemeine Gang der Erscheinungen sie ziemlich wahrscheinlich macht.

Die Erscheinungen, die sich in nicht homogenen Mitteln einstellen, zeigen im Allgemeinen eine vollkommne Unabhängigkeit nach drei rechtwinklichen Richtungen. Bei Annahme dieser Hypothese würde das Gesetz der Temperaturen im Sinne der Axen nicht wesentlich verschieden seyn von dem, welches einem isolirten, unendlich dünnen Faden von Moleculen zukäme; und da jede Richtung einen eigenthümlichen Leitungsfähigkeit-Coëfficienten besitzt, so würden die drei isothermen Hauptdurchmesser sich zu einander verhalten, wie die Quadratwurzel aus diesen Coëfficienten.

Der Hauptzweck dieser Abhandlung ist: zu zeigen, dafs die verschiedenen Krystallsysteme thermische Eigenschaften besitzen wie die optischen, die ihnen angehören; ich werde daher die Substanzen, mit denen ich operirt habe, nach ihren Grundformen klassificiren. Wenn diese Substanzen durchsichtig waren, konnte ich eben dadurch sowie durch die noch sichtbareren Anzeigen des polarisirten Lichts ihre Reinheit beurtheilen; waren sie aber undurchsichtig, so benutzte ich als solche Anzeigen: das Volum und die Regelmäfsigkeit der Krystalle, die Homogenität der durch die Säge oder den Schleifstein blofs gelegten Flächen, so wie endlich die Constanz der Resultate, die bei möglichster Abänderung aller Umstände der Operation erhalten wurden.

Hätte es sich um den Erweis des Fundamentalfactums einer ungleichen Leitungsfähigkeit nach den verschiedenen Richtungen gehandelt, so hätte ich, um meine Versuche unangreifbar zu machen, diejenigen Krystalle vernachlässigen

Digitized by Google

müssen, die nicht alle Bürgschaften für eine absolute Regelmäfsigkeit ihrer innern Constitution gaben; allein bei gegenwärtigem Gesichtspunkte mufste ich von diesem Erfordernifs abstehen, da dadurch das Feld der Beobachtung bis zur Unzugänglichkeit verengt worden wäre.

Krystalle des regulären Systems.

Flufsspath. — Ich operirte mit drei farblosen und durchsichtigen Platten, geschnitten von einem selben Krystall, die erste parallel einer Würfelfläche, die zweite einer Octaëderfläche und die dritte einer Rhombendodecoëderfläche. Die Platten waren 2 Millimeter dick und ihre unregelmäfsige Gestalt variirte von einem Versuch zum andern, gleichwie ihre Dimensionen, weil zu wiederholten Malen einige Stücke abgebrochen wurden. Bei jeder von ihnen wurden die Versuche mehrmals wiederholt und immer erwiesen sich die Curven kreisrund oder zeigten wenigstens kaum wahrnehmbare Unregelmäfsigkeiten, die niemals in constanter Weise wiederkehrten.

Schwefelkies. — Auf dieselbe Weise wurde aus einem Schwefelkies-Krystall drei Platten geschnitten. Sie waren $1^{mm},25$ dick, die eine quadratisch von $27^{mm},0$ Seite, die andere dreieckig von $28^{mm},0$ Seite, und die dritte rectangulär von $31^{mm},0$ und $27^{mm},0$ in den Seiten. Auch hier waren die isothermen Curven Kreise; doch beobachtete man sie nur während der Schmelzung des Wachses und bei einer plötzlichen Anwendung der Wärme. Da der Schwefelkies ein ziemlich starkes Leitvermögen zu haben scheint und seine Oberfläche, selbst erhitzt, nicht aufhört vom geschmolzenen Wachs benäfst zu werden, so bleibt dieses ausgebreitet und zieht sich nicht in Wülsten zusammen; seine Gränzen sind also nach der Erkaltung nicht sichtbar.

Magneteisenstein. — Aus einem rhomben-dodecoëdrischen Krystall wurden drei Platten nach denselben Richtungen geschnitten. Die erste war $1^{mm},75$ dick und einer ihrer Ränder gerade und einer Würfelfläche parallel, der Rest des Umrisses unregelmäfsig; ihr kleinster Durchmesser

Digitized by Google

betrug 28 Millimeter. Die zweite, von 2mm,25 Dicke, war unregelmäfsig dreieckig von 20 Millm. Seite, die dritte war ein Rhombus von 22 Millm. Seite und einem Millm. Dicke. Alle diese Platten besafsen einige Ritzen. Die isothermen Curven zeichneten sich ziemlich scharf und waren kreisrund.

Rothkupfererz. — Ich operirte mit einer einzigen Platte, die einer Fläche des Rhomben-Dodecoëders parallel war. Ihre Dicke war 1mm,25, ihr Umrifs unregelmäfsig hexagonal, ihr kleinster Durchmesser etwa 12 Millm. Beim Hindurchsehen war sie rubinroth und ziemlich homogen. Die isothermen Curven waren kreisrund, aber schlecht begränzt.

Bleiglanz. — Eine Spaltfläche, 2 Millm. dick, rechteckig von 9 und 12 Millm. Die isothermen Curven kreisrund und sehr scharf. Der Bleiglanz verknistert leicht in der Wärme.

Blende. — Spaltfläche des Dodecoëders, 1mm,25 dick, 12 Millm. in Seite. Die isothermen Curven kreisrund und sehr scharf.

Das sind die Substanzen, mit denen ich experimentiren konnte. Vom *Granat* habe ich keine hinlänglich gesunde Krystalle angetroffen, um sie schleifen lassen zu können. Was das *Steinsalz* betrifft, so verknistert es bei der ersten Erwärmung. Der *Alaun* schmilzt in seinem Krystallwasser.

Die vorstehenden Resultate führen zu dem Schlufs, dafs in Krystallen des regulären Systems die isothermen Flächen mit der Wärmequelle concentrische Kugeln sind. Die Leitungsfähigkeit ist also gleich nach allen Seiten. Freilich könnte man einwerfen, dafs das experimentelle Verfahren nicht scharf genug wäre, um schwache Unterschiede aufzudecken; allein andrerseits ist schwer zu glauben, dafs diese Unterschiede durch eine zufällige Coïncidenz für alle untersuchten Substanzen sollten ganz unmerklich geworden seyn. Diese unwahrscheinliche Voraussetzung kann ein durch alle Analogien unterstütztes Resultat nicht schwächen.

Digitized by Google

Krystalle des pyramidalen (viergliedrigen) Systems.

Zinnstein. — Die angewandten Platten waren von grofsen, sehr scharfen und spiegelnden Krystallen abgeschnitten.

Die erste Platte, winkelrecht auf der Axe, $1^{mm},5$ dick, ein regelmäfsiges Rechteck von 18 und 13 Millm. Seite; beim Hindurchsehen zeigten sie Adern von hellem und dunklem Braun. Die isothermen Curven waren Kreise, wie auf dem Schwefelkies, zeigten sich aber nur während der Schmelzung des Wachses gut.

Die zweite Platte, parallel der Axe, $0^{mm},50$ dick, ein Rechteck von 10 und 16 Millm., regelmäfsig an drei Seiten. Sie war parallel der Fläche geschnitten, welche symbolisch durch h' bezeichnet wird [1]); sie war ziemlich durchsichtig und von einem gleichförmigen blonden Farbenton. Die isothermen Curven zeichneten sich auf derselben nur wenig scharf nach dem Erkalten; ihre Ellipticität war ziemlich deutlich und ihr grofser Durchmesser lag parallel der Axe des Prismas (das Zinnoxyd ist ein attractiver Krystall). Aus eben angeführten Gründen würde das Verhältnifs der Durchmesser schwer mefsbar seyn.

Rutil. — Ich untersuchte drei Platten. Die erste, winkelrecht auf der Axe, $1^{mm},5$ dick, unregelmäfsig oval, im kleinsten Durchmesser 12 Millm. Die isothermen Curven waren Kreise, aber nach dem Erkalten wenig hervortretend, weil das Wachs beim Benässen der Platte sich ausbreitete.

Die zweite war nicht genau geschnitten; sie bildete mit den beiden winkelrechten Spaltbarkeiten Winkel von $18^{\circ}38'$ und $72^{\circ}12'$, so dafs sie $16^{\circ}55'$ gegen die Axe neigte und der Hauptschnitt Winkel von $5^{\circ}37'$ und $12^{\circ}11'$ bildete mit den Kanten (traces) dieser Spaltbarkeiten, die auf der Ebene der Fläche durch leicht erkennbare Linien bezeichnet waren. Diese Platte war $1^{mm},25$ dick, ein unregelmäfsiges Trapez von 13 Millm. Höhe und 20 Millm. mittlerer Basis. Die isothermen Curven zeichneten sich ziemlich scharf, weil diese Platte sich besser als die erste poliren

1) *Minéralogie de M. Dufrénoy P. CXIII.*

Digitized by Google

liefs; sie waren elliptisch und ihre grofse Axe lag parallel dem Hauptschnitt (der Rutil ist ein attractiver Krystall). Ein Mittel aus zwei Versuchen gab 1,21 für das Verhältnifs beider Durchmesser.

Die dritte Platte war genau parallel der Spaltbarkeit, $2^{mm},25$ dick, von unregelmäfsig dreiseitiger Form, im kleinsten Durchmesser 17 Millm. Die isothermen Curven waren Ellipsen, deren gröfster Durchmesser mit der Axe der Figur zusammenfiel. Nach dem Mittel aus 5 Versuchen war das Verhältnifs der Durchmesser 1,27.

Seit der Abfassung dieser Abhandlung habe ich den vorstehenden Krystallen noch den Idocras und das Quecksilberchlorür hinzugefügt.

Idocras. — Aus einem grofsen Idocras vom Baikalsee, bestehend aus einer durchscheinenden hellgrünen Paste, die grünlich weifse opake Theile einschlofs und die im Innern sowohl wie an der Oberfläche eine ziemlich grofse Zahl kleiner Höhlungen enthielt, wurden zwei Platten geschnitten. Die erste, winkelrecht auf der Axe, 3 Millm. dick, ein Quadrat von 18 Millm. Seite; die zweite, parallel der Axe, 3 Millm. dick, ein Rechteck von 18 und 22 Millm. Die isothermen Curven waren auf beiden sehr scharf. Auf der ersteren waren es Kreise, auf der zweiten fast kreisrunde Ellipsen, deren kleinster Durchmesser parallel der Axe der Figur war und zum gröfsten, nach dem Mittel aus 10 Versuchen, im Verhältnifs 100 : 106 stand.

Eine andere, der Axe parallele und vollkommen durchsichtige Platte wurde aus einem Idocras von Piemont geschnitten, den ich der Güte des Hrn. Biot verdanke. Sie war $1^{mm},25$ dick, und rechteckig, 17 Millm. auf 9. Die Isothermen waren Ellipsen, deren kleinste der Axe der Figur parallele Durchmesser zu den gröfsten im Verhältnifs 100 zu 113 standen, nach dem Mittel aus fünf Versuchen. Der Idocras ist ein attractiver Krystall.

Die verworrene Einmengung weifser, opaker und nicht krystallisirter Theile in das krystallisirte Mittel scheint also die Eigenschaft, welche man Doppel-Leitungsfähigkeit nen-

Digitized by Google

nen könnte, verringert und dem Zustand der Homogenität näher gebracht zu haben.

Quecksilberchlorür. — Aus einem künstlich durch Sublimation erhaltenen, grofsen und vollkommen durchscheinenden Krystall wurde eine, mit einer der Flächen parallele Platte geschnitten. Sie war $1^{mm},25$ dick, ein Rechteck von 7 und 22 Millm. Seite, und gegen eins ihrer Enden an den Ecken schief abgestumpft durch die Zuspitzungsflächen. Die mit Wachs überzogene Fläche hatte ihren natürlichen Glanz. Die Isothermen waren Ellipsen, deren grofse Durchmesser parallel der Axe der Figur waren und zu den kleinen, nach dem Mittel dreier Versuche, im Verhältnifs 132 : 100 standen. Das Quecksilberchlorür ist ein attractiver Krystall.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs in Krystallen des pyramidalen (viergliedrigen) Systems die isothermen Flächen Umdrehungsellipsoïde in Bezug auf die Axe der Figur sind. Bei den meisten der untersuchten Substanzen ergab sich die Umdrehungsaxe als gröfster Durchmesser der Fläche; doch ist diefs vermuthlich nur ganz zufällig.

Krystalle des rhomboëdrischen Systems.

Kalkspath. — Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich dargethan, dafs beim Kalkspath (einem repulsiven Krystall) auf Platten winkelrecht gegen die Axe die isothermen Curven Kreise sind, dafs sie auf zur Spaltbarkeit parallelen Platten sehr wenig verlängerte Ellipsen darstellen, deren grofse Axe in Richtung des Hauptschnitts liegt (diese Ellipticität, welche ich anfangs als zweifelhaft hinstellte, ist auf dünnen Platten, die ein sehr feines Loch haben, recht deutlich), dafs endlich auf parallelen Platten mit dieser Axe die Curven Ellipsen sind deren Hauptdurchmesser, von denen der gröfsere der Axe der Figur parallel ist, im Verhältnifs 100 : 111 stehen.

Ich wiederholte den Versuch mit einer parallelen Platte, fast von derselben Gröfse wie die schon angewandte, aber von 5 Millm. Dicke und mit einem feineren Loche verse-

Digitized by Google

hen. Die mittelst des Kathetometers gemessenen Durchmesser fanden sich, im Mittel aus 5 Versuchen, im Verhältnifs 1, 12.

Quarz. — Ich erinnere eben so daran, dafs, wie ich gefunden, auf einer zur Axe winkelrechten Platte von Quarz (einem attractiven Krystall) die isothermen Curven Kreise sind und auf einer mit dieser Axe paralleler Platte Ellipsen, deren Durchmesser im Verhältnifs 1000 : 1312 stehen, und von denen der gröfsere parallel ist der Axe der Figur.

Beim Quarz habe ich überdiefs einen Versuch gemacht, der den Einfluſs der ungleichen Leitungsfähigkeiten deutlich erweist. Die Platte, mit der ich operirte, war ein Rechteck von 35 und 40 Millm. Seite, und 8 Millm. Dicke. Ihre Ebene neigte 45° gegen die Axe des Krystalls, so dafs diese letztere auch denselben Winkel gegen den erhitzten Stift bildete, der durch die Platte gesteckt war. Als man die untere und die obere Seite mit Wachs überzogen hatte, bemerkte man, dafs die Schmelzung auf beiden Seiten eiförmige Curven zeichnete, die symetrisch zum Hauptschnitt und excentrisch zur Wärmequelle waren, auch an den beiden Enden ihrer grofsen Axe ungleiche Krümmung hatten, so, dafs die gröfsere Krümmung sich an dem von der Wärmequelle entfernteren Ende befand.

Diese Ovale lagen übrigens im umgekehrten Sinn auf den beiden Flächen, so dafs man sie bis auf die Dissymetrie fast als die beiden Grundflächen eines schiefen Cylinders nehmen konnte, dessen von dem erhitzten Metallstift gekreuzte Axe sich der Richtung der stärksten Leitungsfähigkeit nähern würde.

Beryll. — Ich operirte mit zwei Platten, einer auf der Krystallaxe winkelrechten und einer ihr parallelen. Die erste war 2 Millm. dick und im Sinn ihres kleinsten Durchmessers 20 Millm. breit. Sie war von abgerundeter Form, im Ganzen rein und durchsichtig, aber auf drei Vierteln ihres Umrisses eingeschlossen von einer 2 Millm. dicken, unvollständig krystallisirten Kruste. Die von convergentem polarisirtem Licht erzeugten Ringe waren ziemlich regel-

Digitized by Google

mäfsig und das schwarze Kreuz im Allgemeinen wenig entstellt. Im parallelen polarisirten Lichte zeigte diese Platte eine analoge Constitution wie das schwach gekühlte Glas. Die isothermen Curven waren regelmäfsig kreisrund.

Die parallele Platte, welche auf einer der Kanten des sechsseitigen Prismas fast tangentiell geschnitten war, hatte eine Dicke von 2 Millm. und eine rechteckige Gestalt; die Länge der zur Axe parallelen Seite betrug 26 Millm., die der kleineren Seite 22 Millm. Der Krystall war im Ganzen rein, nur längs einem seiner Ränder zeigten sich einige schneeförmige gerade Fasern. Streifen von einem mehr oder weniger dunklerem Grün als der Rest der Masse und parallel der kleineren Seite des Rechtecks nahmen das ganze Feld dieser Platte ein. Obwohl in der Stetigkeit nicht unterbrochen, reflectirten sie doch etwas Licht und zeigten dadurch, dafs die sechsseitige Säule durch Schichten von verschiedener Dichte und paralleler Lage mit der Basis gebildet war. Als man diese Platte im convergenten polarisirten Lichte beobachtete und die hyperbolischen Fransen bestimmte, die beim Darauflegen mit einer parallelen Quarzplatte von gehöriger Dicke entstanden, so zeigten sich dieselben in Gestalt von Curven, unterbrochen durch kleine, diesen Schichten entsprechende Absätze.

Diese Mängel an Homogenität, die man in fast allen Beryll-Krystallen wahrnimmt, scheinen nicht merklich auf die Fortpflanzung der Wärme einzuwirken, denn die isothermen Curven sind regelmäfsig Ellipsen, deren grofser Durchmesser mit der Krystallaxe zusammenfällt (der Beryll ist ein repulsiver Krystall). Nach dem Mittel aus fünf Versuchen ist das Verhältnifs der Durchmesser 1,11.

Um zu sehen, bis zu welchem Punkt der Aggregationszustand auf die Fortpflanzung der Wärme einwirke, unterwarf ich denselben Versuchen eine der Axe parallele Platte, die aus einem weifsen opaken und ganz *steinigen* Beryll von Limoges geschnitten war. Diese Platte, $1^{mm},5$ dick, von unregelmäfsiger Gestalt, hatte eine geradlinige Seite, gebildet von einer Fläche des Prismas, und ihr kleinster Durch-

Digitized by Google

messer betrug 20 Millm. Die isothermen Curven waren auch sehr regelmäfsig Ellipsen, deren gröfster, der Krystallaxe paralleler Durchmesser zum kleinsten im Verhältnifs 1085 : 1000 stand, was wenig von der ersteren Zahl abweicht.

Der homogene *steinige* Zustand scheint also nicht dieselben Wirkungen auszuüben wie die Trübheit, welche durch verworrene Einmengung einer dem Krystall fremdartigen Substanz entsteht, wie am Idocras beobachtet wurde. Wir werden bald beim steinigen Feldspath dieselbe Eigenthümlichkeit wieder finden.

Eisenglanz. — Aus einem Eisenglanz-Rhomboëder schnitt man zur Axe winkelrecht, eine $2^{mm},5$ dicke Platte, in Gestalt eines spitzen Dreiecks von 20 Millm. Seite. Die Substanz war unvollkommen homogen und polirte sich schlecht. Die Curven waren nahe kreisrund und schlecht begränzt, vor Allem nach dem Erkalten des Wachses.

Aus einem grofsen Eisenglanz-Rhomboëder, der einen Theil einer Krystallgruppe bildete, sägte man eine zur Axe parallele und auf den Flächen der Grundform winkelrechte Platte, und zwar nicht blofs aus dem Krystall, sondern aus der ganzen Masse. Ihre Dicke war $1^{mm},25$, ihr Umrifs sehr unregelmäfsig und ihr kleinster Durchmesser 22 Millm. Leicht erkannte man in der Platte Stellen, die an Korn, Politur und Farbe verschieden waren. Die Substanz war also nicht vollkommen homogen.

Man bohrte zwei Löcher in die Platte, eins in der Mitte und eins näher dem Rande, nach dem Theile hin, welchen der grofse Krystall einnehmen mufste. Die isothermen Curven, welche sich ringsum diese Löcher bildeten, waren beständig in gleicher Weise orientirt, allein ihre Hauptdurchmesser waren nicht parallel. Diefs beweist, dafs die Krystallaxen nicht dieselben waren in der ganzen Masse.

Das geschmolzene Wachs benäfst stets die Platte und bleibt auf deren Fläche ausgebreitet, die Umrisse verschwinden also beinahe durch Erkaltung und es ist daher unmöglich, das Verhältnifs der Durchmesser zu bestimmen; allein

Digitized by Google

während der Schmelzung erkennt man die Ellipticität sehr deutlich. Der kleinste Durchmesser war der Krystallaxe parallel oder etwa 32° 30′ geneigt gegen eine Fläche des primitiven Rhomboëders, das sich an einer Seite der Platte zeigte.

Der Eisenglanz zeigt also bisjetzt das zweite Beispiel eines abgeplattenen Umdrehungs-Ellipsoids.

Korund. — Die angewandte Platte war aus einem Krystall geschnitten, der eine unregelmäfsige Pyramide von steinigem Ansehen bildete, aber eine ziemlich scharfe rhomboëdrische Spaltbarkeit besafs. Ihre Richtung war nicht genau der Axe parallel und ihre Ebene neigte 50° 41′ und 35° 48′ gegen die anliegenden Flächen des Rhomboëders von 86° 13′. Daraus folgt, dafs diese Platte 7°, 47′ gegen die Krystallaxe neigte, und ihr Hauptschnitt einen Winkel von 50° 41′ bildete mit den Durchschnitten einer der Rhomboëderflächen und der Ebene der Platte.

Die isothermen Curven zeichneten sich schwach und erlöschten nach der Erkaltung; sie waren überdiefs wenig elliptisch, aber ihre kleine Axe lag, so weit sich beurtheilen liefs, parallel dem Hauptschnitt. Man wird bemerken, dafs Eisenglanz und Korund als isomorph betrachtet werden können.

Aus den eben dargelegten Thatsachen ergiebt sich offenbar, dafs in den Krystallen des rhomboëdrischen Systems wie in denen des pyramidalen die isothermen Flächen Umdrehungs-Ellipsoide in Bezug auf die Krystallaxe sind. In den meisten Fällen sind diese Ellipsoiden verlängerte; nur der *Idocras*, der *Eisenglanz* und der *Korund* zeigen bisjetzt das Beispiel eines abgeplatteten Ellipsoids. Diese entgegengesetzten Eigenschaften, die sich bis zu einem gewissen Punkte mit denen vergleichen lassen, welche in der Optik die attractiven und die repulsiven Krystalle darbieten, scheinen fast unabhängig von diesen letzteren zu seyn, weil beim *Quarz*, *Quecksilberchlorür* und *Rutil*, also attractiven Krystallen, wie beim *Kalkspath* und *Beryll*, also repulsiven Krystallen, das thermische Ellipsoid ein ver-

Digitized by Google

längertes ist, während es beim *Korund* und *Idocras*, also repulsiven Krystallen, ein abgeplattetes ist, so gut wie beim *Eisenglanz*, den verschiedene Messungen der Winkel des Polarisationsmaximums ebenfalls unter die repulsiven Krystalle versetzen [1]). Man wird indefs bemerken, dafs die Beispiele vom abgeplatteten Ellipsoïden sich bisjetzt nur unter den repulsiven Krystallen befinden, und die meist verlängerten den attractiven Krystallen angehören.

(Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die Strahlungen glühender Körper und über die Elementarfarben des Sonnenspectrums; von Hrn. Melloni.*

(*Phil. Magaz. Ser. III. Vol. XXXII. p.* 262 ursprünglich in der *Biblioth. universelle, Août* 1847.)

Unter den neueren wissenschaftlichen Erscheinungen findet sich eine Abhandlung des amerikanischen Professors I. W. Draper „*Ueber die Erzeugung von Licht und Wärme*" [2]), welche die besondere Aufmerksamkeit Derer zu verdienen scheint, die sich für die Fortschritte der Physik interessiren. In sehr sinnreicher Weise behandelt der Verfasser einige Fragen, die mit meinen eignen Untersuchungen über Licht und strahlende Wärme verknüpft sind. Beim Lesen dieser Arbeit, sind mir verschiedene Ideen eingefallen, die ich der Probe des Versuchs unterworfen habe. Eine Analyse der Abhandlung des Hrn. Draper, begleitet von einem kurzen Abrifs dessen, was ich selber gethan, wird also, glaube ich für die Leser dieser Zeitschrift nicht ohne Interesse seyn.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XX. p.* 397 (Annal. Ergänz.-Bd. II. S. 560.)

2) *Phil. Mag.* (1847) *Vol. XXX. p.* 345

Digitized by Google

Jeder weifs, dafs die Wärme, wenn sie sich in Körpern anhäuft, diese zuletzt *glühend* macht, d. h. mehr oder weniger leuchtend und sichtbar im Dunklen. Ist die zum Zustand des Glühens erforderliche Temperatur immer dieselbe oder schwankt sie mit der Natur des Körpers? Wie hoch ist sie jedenfalls? Und welche Reihe von farbigen Lichtern entsendet eine gegebene Substanz, wenn sie in eine immer höhere Temperatur versetzt wird? Endlich, welch eine Relation besteht in verschiedenen Perioden des Glühens zwischen der Temperatur und der vom Körper ausgesandten Licht- und Wärmemenge?

Um diese Fragen zu lösen, deren einige schon von andern Physikern studirt worden sind, gebrauchte Prof. Draper ein Instrument, bestehend aus einem Platinstreifen, der durch Wirkung eines Volta'schen Stroms ins Glühen versetzt wurde. Der Streifen war senkrecht, $1\frac{1}{3}$ Zoll lang, $\frac{1}{20}$ Zoll breit, oben befestigt an einem Ständer, und unten ausgestreckt durch ein kleines Gewicht, versehen mit einem Kupferdraht, der in ein darunter gestellten Napf mit Quecksilber tauchte. Der elektrische Strom ward hergestellt, indem man das Quecksilber und das obere Ende des Platinstreifens verband mit den Polen einer Grove'schen Batterie, deren Stärke mittelst eines Wheatstone'schen Rheostats etwa eine Stunde constant gehalten wurde. Bei dieser Vorrichtung behielt der durch den Volta'schen Strom mehr oder weniger glühend gemachte Platinstreifen seine Geradlinigkeit, indem der am Gewicht befestigte Kupferdraht mehr oder weniger tief in das Quecksilber tauchte. Um die Ausdehnung des Streifens zu messen, war an seinem freien Ende ein langer und sehr dünner horizontaler Hebel angebracht, in solcher Weise, dafs der Befestigungspunkt sich demjenigen Ende des Hebels sehr nahe befand, der sich um einen Stift drehte, während das andere Ende vor einer getheilten Skale schwebte, und so wie das Gewicht mit dem Draht vermöge der Ausdehnung des Streifens herabsank, eine mehr oder weniger schiefe Lage gegen den Horizont annahm und an dem getheilten Bogen die gesuchten Gröfsen anzeigte.

Digitized by Google

Die Temperaturen wurden dann in der Hypothese berechnet, dafs sie der Ausdehnung des Platins proportional seyen, unter Anwendung des Coëfficienten von Dulong und Petit. Diese Berechnungen sind begreiflich leicht zu machen, wenn die Länge des Streifens und des Hebels, so wie die Lage ihres Befestigungspunkts bekannt sind. Bei dem von Draper angewandten Instrument entsprach jeder Grad des getheilten Bogens einer Erhöhung von 115° F. über die Temperatur der Luft.

Gesetzt nun, man beginne mit einem schwachen Strom, dessen Stärke mittelst des Rheostats allmälig vergröfsert werde. Demgemäfs erhöht sich die Wärme in dem Streifen und macht ihn endlich sichtbar rothglühend in dem dunklen Raum, in welchem die Versuche angestellt werden. Man beobachtet dann den Grad, auf welchem der Zeiger steht. Der Versuch ward mehrmals und mit Hülfe verschiedener Personen wiederholt (sie müssen einige Zeit im Dunklen verweilen, damit ihre Augen die erforderliche Empfindlichkeit erlangen) und aus dem Mittel aller Beobachtungen die Temperatur berechnet, bei welcher das Platin anfing rothglühend zu werden. Nach den Versuchen unsers Verfassers beträgt diese Temperatur 977° F. (420° R.)

Um zu sehen, ob alle Substanzen bei gleichem Wärmegrad rothglühend werden, nahm Prof. Draper einen Flintenlauf, dessen Zündloch verschlossen wurde, und brachte so in denselben folgweise Platin, Messing, Antimon, Blei, Kalk, Marmor, Flufsspath, Kohle aus Gasanstalten (*gas-carbon*), machte darauf den Flintenlauf im Feuer rothglühend und beobachtete aufmerksam den Moment, wo das Glühen des Laufes und der darin enthaltenen Substanz sich zu zeigen anfing Zwischen beiden Erscheinungen konnte er keinen Zeitunterschied entdecken, denn der Flintenlauf und die untersuchte Substanz wurden, so wie die Temperatur stieg, gleichzeitig leuchtend und verloren auch zugleich diese Eigenschaft, wenn, nach Entfernung vom Feuer und Bringung in einen dunklen Raum, die Temperatur durch Ausstrahlung sank.

Es

Digitized by Google

Es ist zu bemerken wichtig, dafs in einigen Fällen, z. B. beim Blei, die in der Röhre enthaltene Substanz erst einige Zeit nach dem Schmelzen glühend wurde; diefs zeigt, dafs die zum ersten Auftreten des Glühens erforderliche Temperatur nicht vom *starren* Zustand des zum Versuch genommenen Körpers abhängt, sondern bei allen Substanzen stattfindet, die sich bei 977° F. flüssig halten, ohne zu sieden. Von diesem Gesetz nimmt Prof. Draper den Flufsspath und Marmor aus, da sie eher leuchtend werden. Diese Fälle gehören indefs nicht in Wirklichkeit zu den betrachteten Erscheinungen, sondern zu denen der *Phosphorescenz*, welche, je nach der Natur der Substanz, einen niedrigeren Wärmegrad verlangen. Ich füge hinzu, dafs man, bei Betrachtung der Aufgabe unter allgemeinem Gesichtspunkt, auch diejenigen Fälle ausnehmen mufs, bei welchen die Lichtentwicklung aus chemischen Verbindungen erfolgt.

Diese beiden Ausnahmen lassen sich indefs durch die Qualität der zuerst erscheinenden Farben erkennen. So entsendet der kohlensaure Kalk im Moment, wo er sichtbar wird, ein weifses Licht, und der Flufsspath ein blaues. Der Schwefel erscheint gelb, wenn er sich chemisch mit Kupfer verbindet, und blau, wenn er sich mit Sauerstoff vereint. Einige ausgezeichnete Physiker, unter andern Hr. Biot, nehmen an, das zuerst von glühenden Körpern entsandte Licht sey von letzterer Farbe, und sie erklären diefs nach den Principien einer jetzt fast allgemein verlassenen Theorie [1]). Wir werden gegenwärtig sehen, was wahrscheinlich die Ursache der verschiedenen Farben sey, die aus phosphorescirenden oder in chemische Verbindung tretenden Körpern entstehen. Wir wollen blofs bemerken, dafs die von Hrn. Biot erwähnte Farbe bei Flammen vorkommt; und dafs diese Fälle von Verbrennung, als zur Klasse der chemischen Verbindungen gehörend, sorgfältig unterschieden werden müssen von dem Glühen im eigentlichen Sinne, welches, wie schon gesagt, unmittelbar und

1) Biot, *Traité IV. p.* 617.

Digitized by Google

lediglich aus einer Temperatur-Erhöhung im Körper entspringt und immer mit einem rothen Lichte anfängt.

Was den genauen Grad dieser Temperatur betrifft, so sind die Einwürfe, welche man gegen die von unserem Verf. angewandte Methode erheben könnte, von sehr geringem Belang; vergleicht man die Resultate, zu denen er gelangte, mit denen von Wedgewood und Daniell erhaltenen, so beläuft sich der Unterschied nur auf 30° im Plus für den ersten Fall, und auf 3° im Minus für den zweiten. Die Unterschiede sind viel gröfser, wenn wir seine Resultate mit den Deductionen von Davy und Newton vergleichen, welche 812° und 635° ergaben; allein diese Zahlen, und besonders die letztere, wurden durch zu unvollkommne Methoden erhalten, als dafs sie zuverlässig seyn sollten. Die von unserem Verf. gegebene Zahl 977° F. mufs also dem Wärmegrad sehr nahe kommen, welcher das erste Erglühen der Körper bewirkt.

Nach dem Studium dieser ersten, schon von andern Physikern untersuchten Aufgabe eröffnet Prof. Draper ein ganz neues Feld der Forschung, indem er die Natur der Farben untersucht, welche ein glühender Körper bei steigender Temperatur entwickelt.

Zu dem Ende nimmt er ein Prisma von reinem Flintglas und stellt es in einem gewissen Abstande von dem Platinstreifen senkrecht auf, nachdem er zuvor an dem Ort, den das Platin einnehmen soll, eine Metallplatte mit einem senkrechten Spalt von gleicher Gröfse wie dieses angebracht und durch denselben ein Bündel Tageslicht geleitet hat. Das aus dem Durchgang dieses Bündels durch das Prisma entstehende Spectrum wurde mit einem kleinen, mit Mikrometerfäden versehenen Fernrohre aufgefangen und in seinen einzelnen Theilen sorgfältig untersucht, um genau die Lage der Fraunhofer'schen dunklen Linien zu bestimmen. Dann wurde der Platinstreifen an denselben Ort gebracht und die Beobachtung der Spectra vorgenommen, die derselbe zu verschiedenen Zeiten des Glühens erzeugte. Aus dieser ergab sich, dafs das erste in vollkommner Dun-

Digitized by Google

kelheit sichtbare Spectrum einer Temperatur von 1210° F. entspricht, und sich von der Linie *B* bis zur Linie *F* erstreckt. Das zweite Spectrum entsteht bei einer Temperatur von 1325° F., beginnt sehr nahe mit derselben Linie *B* und endigt an der Linie *d*. Das dritte entsteht bei einer Temperatur von 1440° F., scheint etwas näher an der Linie *A* zu beginnen und geht ein wenig über *G* hinaus. Das vierte endlich, einer Temperatur vom 2130° F. entsprechend, fängt noch näher bei *A* an und erstreckt sich bis zur Linie *l*.

Mit anderen Worten, das Spectrum des Platinstreifens, welches dem rothen Ende des prismatischen Spectrums entspricht, ist anfangs sehr kurz und enthält nur die weniger brechbaren Farben; so wie aber die Temperatur steigt, dehnt sich das Spectrum des Glühens gegen das violette Ende hinaus, erlangt die mehr brechbaren Farben und zuletzt alle Farben und die ganze Ausdehnung des Sonnenspectrums, mit Ausnahme der äufsersten Strahlen an beiden Enden, die offenbar wegen ihrer ungemeinen Schwäche dem Beobachter entgehen. Dieselbe Ursache (Unwahrnehmbarkeit wegen Mangels an Lichtstärke) macht, dafs das erstere Spectrum am rothen Ende etwas kürzer erscheint als das letzte; da die wenigst brechbaren Strahlen dieser Farbe selbst beim Sonnenspectrum zu schwach sind, dafs wir sie nicht wahrzunehmen vermögen, sobald sie nicht an einem gänzlich finstern Ort abgeschieden sind, so müssen sie um so vielmehr dem Beobachter unsichtbar bleiben, wenn das Spectrum aus so schwachen Leuchtkräften, wie die in den ersten Zeiten des Glühens, entspringt.

Für ein vollkommen empfindliches Auge würden alle Längenveränderungen offenbar nur in Richtung der brechbareren Strahlen stattgefunden und alle Spectra mit der äufsersten Gränze der rothen Strahlen begonnen haben.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt, dafs, wenn das Glühen eines Körpers durch Erhöhung seiner Temperatur lebhafter und glänzender wird, nicht nur eine Vergröfserung der Intensität des resultirenden Lichts, sondern auch eine in der Mannigfaltigkeit der dasselbe zusammensetzenden

Digitized by Google

elementaren Farben stattfindet; überdiefs erfolgt ein Zusatz von desto brechbareren Strahlen als die Temperatur des glühenden Körpers höher ist. Hierdurch ist also eine innige Analogie zwischen der allmäligen Entwicklung von Licht und der von Wärme festgestellt. In der That, so wie ich mich selbst von dem unmittelbaren Durchgang jeder Art von strahlender Wärme durch Steinsalz überzeugt hatte, bemühte ich mich mittelst dieser schätzbaren Eigenschaft die Brechung der Wärme aus verschiedenen Quellen zu studiren; und ich entdeckte, dafs die Strahlungen, welche aus Quellen von hoher Temperatur herstammen, mehr brechbare Elemente enthalten, als die aus nicht so heifsen Quellen.

Nachdem Prof. Draper hervorgehoben, wie sehr wichtig für die Theorie von der Identität der Wärme- und Lichtstrahlen die Analogie oder vielmehr absolute Gleichheit ist, die zwischen seinen und meinen Versuchen über das successive Auftreten der elementaren Strahlen existirt, geht er weiter, um zu untersuchen, nach welchem Gesetz die Licht- und Wärmestrahlungen wachsen mit steigender Temperatur der Wärmequelle.

Bouguer hat gezeigt, dafs ein Unterschied von einem Sechszigstel in der auf das Auge wirkenden Lichtmenge unmerklich ist, und dafs also dieser Bruch die Gränze der wahrnehmbaren Veränderungen darstellt. Hieraus folgt, dafs wir Unterschiede in der Licht-Intensität, wenn sie auch im Geringsten den sechszigsten Theil der ganzen Gröfse übersteigen, leicht wahrnehmen. Sey z. B. vor dem rothglühenden Platin oder der sonstigen Lichtquelle ein opaker Cylinder aufgestellt und ein Blatt weifses Papier in solcher Entfernung gehalten, dafs seine Fläche überall von dem Licht des scheinenden Körpers beleuchtet werde, mit Ausnahme derjenigen Theile, auf welche der Schatten des Cylinders fällt. Sey ferner eine Lampe versehen mit einer Metallröhre, in welcher sich ein kleines Loch befindet, und fallen die zu diesem Loche hinausgehenden Strahlen auf das Papier, das beleuchtet ist von der Lichtquelle, deren In-

Digitized by Google

tensität wir messen wollen. Nähere man die Lampe allmälig bis der Schatten des Cylinders nicht mehr sichtbar ist; wiederhole man diesen Versuch in jedem der einzelnen Fälle, die man miteinander zu vergleichen wünscht, und messe jedesmal den Abstand der Lampe vom Papier. Dann ist klar, dafs die gesuchten Werthe im umgekehrten Verhältnifs der gefundenen Zahlen stehen.

Diese von Bouguer zur Bestimmung der relativen Intensitäten verschiedener Lichtquellen erfundene und von Draper zur Messung der Lichtmengen, die von einem auf verschiedene Grade des Glühens gebrachten Platinstreifen ausgesandt werden, angewandte Methode ist die einzige, bei welcher wir auf ein erfolgreiches Resultat hoffen können. Die unter dem Namen der Rumford'schen so wohl bekannte Methode der Gleichheit der Schatten würde bei den Untersuchungen des gelehrten Amerikaners unsichere Data geliefert haben, weil es schwierig gewesen wäre, die *zufällige grüne Farbe* des durch die gelben Strahlen der Lampe beleuchteten Schattens genau zu vergleichen mit dem rothen Licht des glühenden Metalls.

Was die Messungen der strahlenden Wärme betrifft, so geschahen sie mittelst des Thermo-Multiplicators, jenes bewunderswürdigen Instruments, welches der Wissenschaft so viele neue Eigenschaften der Wärmestrahlungen aufgedeckt hat und noch so viele ausgezeichnete Dienste leistet. Prof. Draper brauchte nur in einem gewissen Abstande von seinem Platinstreifen eine thermo-elektrische Säule aufzustellen und für jede Phase des Glühens die Ablenkung des Galvanometers zu beobachten, um die gesuchten Gröfsen zu bestimmen. Auf diese Weise erhielt er die Zahlen, welche die folgende Tafel in drei Spalten enthält. Die erste dieser Spalten enthält die Temperaturen für jeden Grad der Ausdehnungsskale, beginnend mit dem Punkt des Glühens; der Unterschied zwischen den successiven Gliedern dieser Reihe ist demnach constant und gleich 115° F. Die zweite und dritte Spalte geben die entsprechenden Licht- und Wärmemengen. Es ist fast überflüssig hinzusetzen, dafs

Digitized by Google

die Einheit des Lichts ganz unabhängig ist von der der Wärme, und dafs die ähnlichen unabhängigen Einheiten nicht auf denselben Punkt der Skale beziehbar sind.

Temp. d. Platins	Lichtstärke	Wärme-stärke	Temp. d. Platins	Lichtstärke	Wärme-stärke
980		0,87	1900	0,34	6,80
1095		1,10	2015	0,62	8,60
1210		1,50	2130	1,73	10,00
1385		1,80	2245	2,92	12,50
1440		2,20	2360	4,40	15,50
1555		2,80	2475	7,24	
1670		3,70	2590	12,34	
1785		5,00			

Die Zahlen der beiden letzten Kolumnen zeigen augenfällig, dafs die Zunahme beider Agentien, obwohl anfangs schwach, zuletzt sehr rasch wird; daraus folgt, dafs die Strahlungen des Lichts und der Wärme in dem *Fortschreiten der Quantität* dieselbe Analogie befolgen, welche wir schon im *Fortschreiten der Qualität* beobachtet haben.

Dieser parallele Gang der beiden Agentien scheint die Meinung des Verfassers in Betreff der Natur der Licht- und Wärmestrahlen, so wie der verschiedenen chemischen und physiologischen Wirkungen der Sonne und der irdischen Licht- und Wärmequellen gänzlich verändert zu haben. Der Eingang zu seiner Abhandlung enthält hierüber folgende Stelle:

„Da die nun zu beschreibenden Versuche zu einigen auffallenden und vielleicht unerwarteten Analogien zwischen Licht und Wärme führen, so empfehlen sie sich unserer Aufmerksamkeit, indem sie auf die Frage über die Identität dieser Wesen hindeuten. Wie bekannt, war ich ehemals des Glaubens, dafs nicht nur zwischen diesen, sondern auch zwischen den übrigen Imponderabilien wesentliche Verschiedenheiten existiren; und ich kann daher wohl sagen, dafs ich, als ich diese Untersuchung begann, ganz andere Resultate von ihr erwartete, als sie wirklich lieferte".

Unmittelbar nach den Versuchen über die gleichzeitige Entwicklung der Licht- und Wärmestrahlungen in dem Pla-

Digitized by Google

tinstreifen bei verschiedenen Stufen des Glühens setzt der Verfasser hinzu: „Ich kann mich hier über die merkwürdige Analogie zwischen Licht und Wärme, welche diese Versuche aufdecken, nicht mit zu vieler Emphase aussprechen. Der Gang der Erscheinungen in allen ihren Hauptpunkten ist derselbe in beiden Fällen. Der rasche Anwuchs des Effects, so wie die Temperatur steigt, ist beiden gemein. Und wir dürfen nicht vergessen, dafs wir beim Lichte die Effecte nothwendig durch einen Apparat messen, der besondere Eigenthümlichkeiten besitzt. Das Auge ist unempfindlich für Strahlen, die nicht innerhalb gewisser Gränzen der Brechbarkeit liegen. Bei diesen Versuchen wird erfordert die Temperatur des Platins fast bis 1000° F. zu steigern, ehe wir die ersten Spuren von Licht entdecken können. Messungen, unter solchen Umständen erhalten, sind abhängig von der physiologischen Wirkung des Gesichtsorgans selber, und daher wird ihre Analogie mit den durch das Thermometer erhaltenen auffallender, weil wir schwerlich vorausgesehen hätten, dafs sie so vollständig seyn würden".

Nach der zweiten Reihe von Versuchen über die Qualität der bei steigender Temperatur des Metalles ausgesandten Strahlen kritisirt Prof. Draper einige der Thatsachen, auf welche Sir D. Brewster seine Meinung gründet, dafs in jedem Theile des Spectrums rothe, gelbe und blaue Strahlen vorhanden seyen. Diese Kritik erlangt um so mehr Wichtigkeit, seit Hr. Airy (*the Astronomer Royal of England*) die Schlüsse Sir D. Brewster's bestritten und durch mehrere von ihm angestellte Versuche die Ansicht unterstützt hat, dafs jedem Element des Spectrums eine besondere Farbe entspreche. [1])

„Da (bei dem Versuch, bei welchem ein Metall glüht), sagt Prof. Draper," die Lichteffecte ohne Zweifel aus einer schwingenden Bewegung der Platintheilchen entstehen, so scheint aus den vorhergehenden Betrachtungen zu fol-

1) S. Airy's Aufsatz in d. Ann. Bd. 71. S. 893. und Brewster's Erwiderung, ebendaselbst S. 397.

Digitized by Google

gen, dafs die Schnelligkeit dieser Schwingungen mit der Temperatur zunimmt [1]). Bei dieser Bemerkung leitete mich der Satz, dafs „zu einer besonderen Farbe immer eine besondere Wellenlänge gehöre, und zu einer besonderen Wellenlänge immer eine besondere Farbe"; allein dieser Satz ist durch die von Sir D. Brewster unternommene Zerlegung des Spectrums mittelst absorbirender Medien geradezu umgestofsen worden, indem dieser ausgezeichnete Physiker gezeigt hat, dafs Roth, Gelb und Blau, folglich auch weifses Licht, in jedem Theil des Spectrums vorhanden ist. Diefs mufs bei Anwendung eines Prisma, dessen brechende Fläche eine beträchtliche Gröfse hat, nothwendig stattfinden; denn es ist klar, dafs ein nahe der Schneide und ein nahe der Basis auffallender Strahl, nach ihrer Dispersion, verschiedene Spectra auf dem Schirm abmalen werden, und die Farben des einen nicht mit denen des andern zusammenfallen können, sondern sie überdecken müssen. In einem solchen Spectrum mufs also eine allgemeine Vermischung der Farben stattfinden; allein dürfen wir nicht fragen, ob bei Anwendung eines Elementarprismas noch dasselbe geschehen werde, ob bei Bedeckung der Vorderseite des Prismas durch einen Schirm, der blofs einen schmalen Schlitz parallel der Axe des Prismas entblöfst liefse, noch jede Farbe in jedem Theil des Spectrums vorgefunden werde, wie in Sir D. Brewster's Versuch? Hr. Melloni hat gezeigt, wie sehr derselbe Umstand die Erscheinungen der strahlenden Wärme complicirt, und es ist ein sehr nahe liegender Verdacht, dafs der hier bezeichnete Effect in analoger Weise auch bei den Licht-Erscheinungen vorkommen müsse" [2]).

1) Dieser Ausspruch darf nicht absolut genommen werden, sondern nur relativ, in Bezug auf die neuen Strahlen, welche eine gegebene Temperatur den bereits im Spectrum vorhandenen hinzusetzt. (Melloni)

2) Sir David Brewster hat dem Prof. Draper Folgendes erwidert. — „Da meine Versuche nicht mit Spectris, gebildet auf Schirmen durch Prismen von grofsen brechenden Flächen, angestellt wurden, so unterliegen sie nicht diesem Einwurf, wenn er auch sonst wohl begründet

Digitized by Google

Ich mufs hier bemerken, dafs die (in der Kritik erwähnte) optische Complication wirklich stattfindet, wie sich klar beweisen läfst; gerade dieser Umstand führte mich zur Entdeckung der Irrthümer, welche bei Bestimmung der Temperaturmaxima in Spectris verschiedener Substanzen begangen worden sind. Damit hierüber kein Zweifel bleibe, will ich aus der Abhandlung, die am 24. Nov. 1843 d. K. Akademie überreicht wurde, die bezügliche Stelle zusetzen.

„Man überziehe eine der drei Seiten eines gewöhnlichen Glasprismas mit einer Lage Tusch, lasse sie trocknen und theile sie dann in drei gleiche Portionen rechtwinklig auf der Axe. Nun entferne man mit einem Federmesser die Tusche von der mittleren Portion, und auch auf einem Streifen von 4 bis 5 Millimetern Breite an den Seiten der beiden anstofsenden Portionen, so dafs die beiden, vom Tusche entblöfsten Streifen an gegenüberstehenden Seiten liegen, und durch ihre Vereinigung mit dem mittleren eine Art von *Z* bilden. Begreiflich wird ein Bündel Sonnenlicht, welches durch ein so vorgerichtetes Prisma geht, drei Farbenbilder neben einander geben; das mittlere wird sehr hell seyn, weil es aus dem vom Tusche ganz entblöfsten Theil des Prisma entspringt; die beiden andern, die von den seitlichen Streifen herrühren, werden dagegen blässer seyn. Man wird auch einsehen, dafs das mittlere Bild oder Spectrum jedes seiner Enden an den Gränzen eines der Enden der Seitenspectra zu liegen hat, und dafs, wenn z. B. sein rothes Ende in gleicher Linie liegt mit dem rothen

wäre. Die von mir angewandten Spectra waren so rein und frei von aller Beimischung, dafs sie die Fraunhofer's dunklen Linien deutlich sehen liefsen, und die Resultate waren genau dieselben, wenn die brechende Fläche des Prismas auf die möglich kleinste Dimension zurückgeführt wurde.

Meine Zerlegung des Spectrums durch Absorption widerstreitet also nicht indirect den Satz, „dafs eine besondere Farbe immer zu einer besonderen Wellenlänge und eine besondere Wellenlänge immer zu einer besonderen Farbe gehört", wie Dr. Draper den bekannten Satz von Sir Isaac Newton ausdrückt, sondern widerspricht ihm direct und stöfst ihn völlig um." — Phil. Mag. Juni 1847 p. 462.

Digitized by Google

Ende des linken Spectrums, sein violettes Ende in gleicher Linie mit dem violetten Ende des rechten Spectrums liegen wird, und so umgekehrt. Was die beiden andern Enden der Seitenspectra betrifft, so werden sie nicht den Enden des mittlichen Spectrums entsprechen, sondern irgend einer der innern Farben, und sie werden offenbar desto entfernter davon seyn, als die Breite der entblöfsten Streifen geringer ist im Verhältnifs zur Breite des Prisma. Bei einem meiner Versuche, angestellt mit einem gleichseitigen Prisma von Kronglas, dessen Breite 24 Millimeter betrug, während die seitlichen Streifen 5 breit waren, fand ich, in einem Abstande von 2 Metern, dafs das rothe Ende des linken Spectrums in einer Linie lag mit dem oberen Theil der gelben Farbe des mittlichen Bildes und das violette Ende des rechten Spectrums in einer Linie mit dem Blau desselben Bildes. Ein eben so vorgerichtetes Wasserprisma, dessen brechender Winkel 79° betrug, gab analoge Resultate. In dem einen, wie dem andern Falle lag das rothe Ende des linken Spectrums in gleicher Linie mit dem Grün des mittlichen Bildes, als die Beobachtung in einem Meter Abstand vom Prisma angestellt wurde."

„Nun denke man sich den mittleren entblöfsten Theil unseres Prismas getheilt in eine Reihe longitudinaler Elemente, jedes von gleicher Breite mit den seitlichen Streifen. Offenbar wird jedes dieser Elemente ein gebrochenes Bild geben, ähnlich den beiden blassen Spectris, die aus den seitlichen Streifen entstehen, und die beiden letzten Bilder werden gleichsam die Fortsetzungen dieser Spectra seyn. Das Roth und das Violett, welches man neben dem Gelb und Blau des mittlichen Spectrums sieht, existiren also gleichfalls in diesem mittlichen Spectrum und gehören zur Zusammensetzung seiner Farben. Diefs Argument ist unwiderleglich; es thut dar, dafs die Abstufungen des von dem mittleren Theil gebildeten Spectrums, statt völlig oder nahe völlig rein zu seyn, verschiedene Farben enthalten müssen" [1]).

1) *Museo di Scienze, Lettere ed Arti, Vol. I. Fasc. I. Napoli,* 1843. *Biblioth. univers.*, 1844, *Vol. XLIX, p.* 141.

Digitized by Google

Schon im J. 1843 habe ich gezeigt, dafs die Farben, welche man mit gewöhnlichen Prismen in Abständen kleiner als zwei Meter erhält, zusammengesetzt sind aus einer Mischung von Farben, die den Spectris der verschiedenen Elementarstreifen des Prismas angehören, und dafs das Roth, das Violett, und folglich alle übrigen prismatischen Farben der beiden äufsersten Elemente, dem Centrum desto näher liegen, je näher dem Prisma die Beobachtung gemacht ist. Nun ist bei dem Versuch des Hrn. Brewster das Prisma sehr dicht am Auge; das hiebei erhaltene Spectrum mufs also nothwendig aus sehr unreinen Farben bestehen, und die Farbe, welche in einer gegebenen Zone erscheint, die ihre vorwaltende Farbe durch Absorption verloren hat, gehört nicht zu einem Strahl von gleicher Brechbarkeit mit der absorbirten Farbe, sondern zu Farben der Elementarspectra der oberen oder unteren Theile des Prismas.

Um diefs direct zu erweisen, habe ich den Fundamental-Versuch des Hrn. Brewster wiederholt. Er besteht bekanntlich darin, dafs man zwischen das Auge und das Spectrum, welches durch das gebrochene Bild eines durch das Prisma gesehenen hellen Gegenstands gebildet wird, einen durch Kobaltoxyd tief blau gefärbten Glasstreifen einschaltet. Das Spectrum war gebildet aus dem Licht einer kreisrunden, zehn Millm. im Durchmesser haltenden, Oeffnung einer Metallplatte, die sich im Fensterladen eines verfinsterten Zimmers befand. Das Prisma war von Flintglas, gleichseitig, 25 Millm. breit, und hinreichend rein, um die dunklen Linien Fraunhofer's deutlich zu zeigen. Gehalten an einem Ende von seinem Stative, war es 15 Fufs vom Fenster, horizontal in der Lage des Ablenkungs-Minimum, befestigt. Seine Vorderfläche war auf einem Drittel ihrer Erstreckung mit Tusch überzogen. Aus der Mitte dieser geschwärzten Zone, von einem Ende zum andern, war ein horizontaler, etwa ein Millimeter breiter, Streifen entblöfst worden. Das blaue Glas bedeckte nur zwei Drittel des Prismas, gerechnet von dem bemalten Ende.

Nachdem diese Vorrichtungen gemacht, beobachtete ich das Bild der Oeffnung successive durch den unbelegten

Digitized by Google

Theil des Prisma und durch die beiden Portionen, vor welchem das blaue Glas angebracht war. Die erste Beobachtung gab mir das normale Spectrum, die zweite, nach der Brewster'schen Methode gemacht, lieferte ein complexes Spectrum; die dritte endlich ein Spectrum, entstehend aus einer kleinen Portion, welche als das mittlere Longitudinal-Element des Prismas betrachtet werden kann. Als ich nun das erste Bild mit dem zweiten verglich, gewahrte ich die hellen und dunklen Zonen, welche von Herschel so gut beschrieben sind. Beim Vergleiche des dritten Bildes mit dem zweiten bemerkte ich, dafs die hellen Zonen, welche zu dem *Elementar-Spectrum* gehörten, *viel schärfer*, obwohl weniger intensiv, *viel schmäler* waren, auch durchzogen von dunklen Zonen, viel tiefer und breiter und mit auffallenderen Umrissen als die des Spectrums, welches von dem unbemalten Theil des Prisma herkam. Durch einen comparativen Blick auf die drei Bilder konnte ich mich leicht überzeugen, dafs die Farbenunterschiede zwischen dem zweiten und dritten Bilde den Farben entsprachen, von denen Sir D. Brewster meint, sie hätten gleiche Brechbarkeit mit den absorbirten Farben. In seinem Spectrum z. B. ist das normale Orange ersetzt durch eine dunkle Zone, in die einerseits das Roth und andrerseits das Gelb eingreift, woraus er auf das Daseyn dieser beiden Farben im Orange schliefst. Diese Eingriffe (*invasions*) des Gelb und des Roth existiren nun in meinem Elementar-Spectrum nicht, *vielmehr ist darin der ganze, dem Orange entsprechende Raum eingenommen von einer dunklen Zone; das diese Zone begränzende Roth und Gelb des Spectrums, welches von dem ganzen mittleren, mit dem blauen Glase bedeckten Theil des Prisma erzeugt wird, sind daher unabhängig von diesem Spectrum und gehören zu Spectris von elementaren Schichten, die über und unter der intermediären Linie liegen.*

Dieser letzte Schlufs ist jedoch nicht einwurfsfrei. Denn in einem dunklen Raum hat der Beobachter nothwendig eine sehr erweiterte Pupille und er sieht mehr oder weniger undeutlich. Wenn er also ein Mal durch das unbelegte Prisma

Digitized by Google

blickt und ein anderes Mal durch einen begränzten Theil des Prisma, der schmäler ist als die Pupille des Auges, so kann es geschehen, dafs die gröfsere Ausbreitung der durch das blaue Glas gegangenen Farben bei der ersten Beobachtung aus einem undeutlichen Sehen entspringe, und nicht aus einem wirklichen Uebergreifen Farben der oberen und unteren Theile des Prismas. Diese Muthmafsung scheint um so gerechtfertigter, als nicht alle durch die prismatischen Elemente gebrochenen Strahlen von dem Beobachter wahrgenommen werden, sondern nur diejenigen, welche durch die Oeffnung der Pupille gehen.

Um zu ermitteln, ob diefs wirklich die Ursache der Erscheinung sey, brachte ich rund um das kreisrunde Loch des Fensterladens vier schmale Streifen Zinnfolie an, und stellte sie so, dafs sie eine vollkommen quadratische Oeffnung bildeten, deren Seiten horizontal und vertikal waren. Als ich nun vor dem Prisma einen Glasstreifen von dunklerem Blau als den früheren aufstellte, erblickte ich, bei successivem Hindurchsehen durch den mittleren und durch den partiell von Tusch entblöfsten Theil des Prisma, dafs die beiden durch Dazwischensetzung des farbigen Mediums abgeänderten Spectra bestanden aus einem rothen, fast quadratischen Rechteck, dem eine breite dunkle Zone folgte, und aus einem sehr glänzend gelben Rechteck, dessen längere Seiten vertical standen, parallel der Länge des Spectrums. Darauf kam eine dunkle undeutliche Farbe, dann die blaue, deren Modificationen man hier nicht zu beachten braucht, da es nur auf die Farben- und Dunkelheits-Veränderungen des schon erwähnten, dem Gelb vorangehenden Raums ankommt.

Bei aufmerksamer Betrachtung der rechteckigen Form des in jedem dieser Spectra von den gelben Strahlen eingenommenen Raumes sieht man deutlich, dafs er in dem *Elementar-Spectrum* weniger verlängert ist als in dem *zusammengesetzten Spectrum.* Nun kann das deutliche Sehen die Gröfse des auf der Netzhaut erzeugten Bildes verringern und die Umrisse entschiedener und schärfer machen,

Digitized by Google

aber es kann nicht die Verhältnisse seiner Dimensionen abändern. Die kürzere Länge des gelben Rechtecks in dem Elementar-Spectrum mufs also aus einer andern Wirkung entspringen als die, welche die Kleinheit der Oeffnung, durch welche das prismatische Bild beobachtet wird, auf das Sehen ausübt. Wir können daher nicht voraussetzen, dafs die etwas gröfsere Schärfe und Lebhaftigkeit, welche die vertikalen Seiten vor den horizontalen voraushaben, zu dem in Rede stehenden Phänomen Veranlassung geben; denn jede in dieser Weise entstehende Veränderung würde in entgegengesetzter Richtung als der wirklich beobachteten geschehen. Denn da in Wirklichkeit die hellsten Bilder diejenigen sind, welche beim Uebergang aus dem verworrenen Sehen in das deutliche am meisten verkleinert werden, so müfste das gelbe Rechteck im Spectrum des Elementar-Prisma kürzer seyn in horizontaler als in vertikaler Richtung; dessen ungeachtet zeigt sich der Unterschied gerade in umgekehrter Weise. Die Verlängerung des gelben Rechtecks in dem mittleren Spectrum entspringt daher ohne allen Zweifel, gänzlich oder theilweise, aus einem partiellen Uebergreifen der gelben Strahlen der Spectra der ganzen Reihe von Elementar-Prismen, von welchen die Strahlen die erweiterte Pupille des Beobachters durchdringen. Diefs Uebergreifen findet rechtwinklig gegen die Axe des Spectrums statt, folglich bei der Anwendung meines Versuchs in senkrechter Richtung.

Die von Sir D. Brewster zum Bestimmen der Zusammensetzung des Sonnenspectrums vorgeschlagene Methode scheint mir daher für den beabsichtigten Zweck nicht geeignet, und so lange es nicht bewiesen ist, dafs die Farben eines *vollkommen reinen* Spectrums sich durch ein nahe vor dem Prisma aufgestelltes Medium ändern und die Aenderung in jedem andern Abstande verbleibt, *mufs das Daseyn verschiedener Farben in einem und demselben Transversal-Element des Spectrums als völlig hypothetisch betrachtet werden.*

Ich kann daher das Daseyn verschiedener Farben in ei-

Digitized by Google

nem und demselben Theil des Spectrums nicht länger zugeben. Ich halte es für bewiesen, dafs jede besondere Farbe, die aus einem einzigen Strahl entspringt, eine eigene Schwingungsdauer und eine eigene Wellenlänge besitzt. Ich halte mit Newton die Farbe für ein characteristisches unterscheidendes Kennzeichen der verschiedenen Elemente, die in den Strahlen der Sonne und anderer leuchtender Körper enthalten sind, und die lediglich vermöge ihrer verschiedenen Brechbarkeit durch die Wirkung des Prisma von einander gesondert werden.

Indem wir so ein Zerlegungsmittel verwerfen, welches sich bisjetzt vielen Beifalls unter den Physikern erfreut hat, müssen wir uns erinnern, dafs Sir David Brewster der Urheber vieler schönen und wichtigen Entdeckungen ist, deren Verdienst durch den eben gezogenen Schlufs niemals herabgesetzt werden kann, so wenig wie die Irrthümer, welche Newton bei der *Diffraction* der Lichtstrahlen und bei deren *Dispersion* in verschiedenartigen durchsichtigen Körpern begangen hat, jemals den Ruhm schmälern können, welcher seinen anderweitigen optischen Untersuchungen und seiner Entdeckung der Gravitationslehre gebührt.

Kehren wir zu den Untersuchungen des Prof. Draper zurück. Ich sage, dafs sie, wie andere bisher bekannte über Licht und strahlende Wärme, zu einer vollkommnen Analogie zwischen den allgemeinen Gesetzen dieser beiden grofsen Agentien der Natur führen. Ich will hinzufügen, dafs ich nach den Regeln der Philosophie die Theorie von ihrer Identität hier als die einzig zulässige halte, und dafs ich selbst mich zu ihrer Annahme verpflichtet fühle, so lange nicht die Nothwendigkeit erwiesen ist, zwei verschiedene Principien zur Erklärung einer Reihe von Phänomenen zu nehmen, welche mir bis jetzt einem einzigen Agens anzugehören scheinen.

Meine Vorstellung ist folgende. Bei schwacher Erwärmung schwingen die Theilchen der Körper langsam und erzeugen in dem umgebenden ätherischen Medium lange, unsichtbare Wellen. So wie die Temperatur steigt, nehmen

Digitized by Google

diese Schwingungen hauptsächlich an Gröfse zu, ohne ihren Isochronismus zu ändern; allein einige derselben wachsen auch an Schnelligkeit. Dieser Anwuchs wird indefs bis nahe zum Punkt des Glühens nicht sehr deutlich. Dann beginnt eine Portion der wägbaren Theilchen schneller zu schwingen als der Rest, und sie erzeugt im Aether kürzere Undulationen, welche daher brechbarer sind und zum Theil sichtbar werden. Alle tragen dazu bei, die Stärke und Mannigfaltigkeit der Ausstrahlung zu erhöhen, bis zuletzt in der strahlenden Fluth aus Quellen von hoher Temperatur eine grofse Anzahl Elemente von leuchtender und dunkler Wärme vereinigt gefunden werden.

Es giebt jedoch gewisse Körper, bei denen der Zustand des Molecular-Gleichgewichts ein solcher ist, dafs ihre Theilchen eine grofse Leichtigkeit zum Vibriren besitzen. Diese Theilchen erlangen weit vor dem Zeitpunkte des Glühens, insgesammt oder zum Theil, jene Geschwindigkeit des Oscillirens, aus welcher sichtbare Wärme entsteht. Diese Körper bilden die Classe der phosphorescirenden Substanzen.

Wenn ein Körper sich mit einem andern chemisch verbindet, so gerathen seine Theilchen in einem Augenblick in eine sehr heftige Viberationsbewegung, und darauf mögen sie langsamere Schwingungen annehmen. Diefs scheint bei den Flammen stattzufinden, die bei Verbrennung der Körper entstehen; sie beginnen fast immer mit einem blauen oder violetten Licht und werden dann weifs oder gelb.

Allein kehren wir zurück zu dem Fall, wo Licht und Wärme durch blofse Temperatur-Erhöhung entwickelt werden. Wir finden, dafs Aetherschwingungen, die unfähig sind auf das Gesichtsorgan zu wirken, nicht blofs vorhanden sind in den Strahlungen, die aus heifsen und dunklen Körpern herstammen, sondern auch in denen, welche aus leuchtenden Quellen entspringen. Diese unsichtbaren Strahlen sind nicht homogen, sondern von verschiedener Art, und in ihren specifischen Eigenschaften ganz analog denen der Farbe. Diefs ist der Ursprung der sonderbaren Phänomene von chemischer und calorifischer Transmission und Dif-

Digitized by Google

Diffusion, welche ich die Ehre hatte vor einigen Jahren der Akademie vorzulegen [1]).

Schliefslich kann ich nicht umhin, meine Bewunderung auszusprechen, wie die Entdeckung einer Reihe von Thatsachen, welche anfangs der Theorie von der Identität des Lichts und der Wärme entgegen zu seyn schien, jetzt die fundamentale Basis dieser Theorie geworden ist. Wer würde nicht im ersten Augenblick glauben, dafs die Wärmestrahlen von ganz anderer Natur als die des Lichtes seyen, wenn er sieht, wie jene sich durch Substanzen von der gröfsten Durchsichtigkeit in so verschiedenen Verhältnissen fortpflanzen, wie sie starkgefärbte Körper unmittelbar und in gröfserer Fülle als vollkommen klare Media durchdringen, wie sie sogar in gerader Linie durch ein vollkommen opakes Glas hindurchgehen? defsungeachtet sind diese sonderbaren Eigenschaften nothwendige Folgen von der mit verschiedenen Perioden der Aetherschwingungen verknüpften Wärme-Durchsichtigkeit und Wärme-Färbung der Körper. Niemand würde je die Identität von Licht und Wärme behauptet haben können, wenn nicht zuvor die *Färbung* beider Agentien, und die Eigenschaft der Fortpflanzung und Brechung aller dunklen Wärmestrahlen in starren Körpern erwiesen worden wäre.

V. *Bemerkungen über die Elementarfarben des Spectrums, in Erwiderung auf Hrn. Melloni; von Sir David Brewster.*

(*Phil. Magaz. Ser. III. T. XXXII. p.* 489.)

Nur mit bedeutendem Widerstreben bin ich veranlafst, auf Hrn. Melloni's Kritik meiner Zerlegung des Spectrums, welche einen so grofsen Theil seines Aufsatzes im letzten Aprilheft des *Philosophical Magazine* einnimmt, zu antworten. Wäre diese Kritik von einer untergeordneteren Per-

1) Sitzung vom 16. Nov. 1841 und 1. Febr. 1843.

Digitized by Google

son ausgegangen, so würde ich sie durch die wenigen Bemerkungen, die ich zu den analogen Betrachtungen des Dr. Draper gemacht habe, für hinreichend widerlegt halten; allein das hohe und wohl verdiente Ansehen, welches Hr. Melloni geniefst, und das auffallende Zutrauen, welches derselbe in seine Schlüsse zu setzen scheint, machen es nothwendig, dafs ich mehr thue als blofs aussprechen, dafs sie unrichtig sind und, selbst wenn sie richtig wären, nichts zu schaffen haben mit den Ansichten, die sie umstofsen sollen.

Hr. Melloni behauptet, er habe meinen *Fundamental-Versuch* wiederholt, welcher, wie er sagt, „bekanntlich darin bestehe, dafs man zwischen Auge und Spectrum einen tief durch Kobaltglas blau gefärbten Glasstreifen einschaltet, etc.“; er beschreibt dann die Erscheinungen bei einem Spectrum, welches mit dem Lichte einer *kreisrunden Oeffnung* von *zehn Millimetern* oder *vier Zehnteln eines Zolls* im Durchmesser und mittelst eines gleichseitigen Prismas in der Lage des Ablenkungs-Minimum gebildet worden ist. *Niemals aber machte ich einen solchen Versuch und niemals würde ich an die Anwendung eines so gebildeten Spectrums gedacht haben.* Das von Fraunhofer beschriebene Spectrum wurde mittelst einer Oeffnung von einem *Funfzigstel-Zoll in Weite* erhalten; Wollaston gebrauchte eine Oeffnung von einem *Zwanzigstel-Zoll*, während Hr. Melloni eine von *zwanzig Funfzigsteln* anwendet, eine *zwanzig* Mal gröfsere als die Fraunhofer'sche, und eine *acht* Mal gröfsere als die Wollaston'sche! In einem solchen Spectrum mufste also die Trennung der Farben weit unvollkommner seyn als in den von Fraunhofer, Wollaston und mir selbst studirten; die *gelben* und die *rothen* Strahlen mufsten, wie es Hr. Melloni beobachtete, in das Orange eingreifen. Da diese Einmengung von Strahlen nicht bei Anwendung eines schmalen Streifens vom Prisma erfolgte [1]), d. h. nicht in

1) Dieser schmale Streifen, „etwas mehr als ein Millimeter breit“ war in einer Lage Tusch auf einer Seite des Prismas gebildet. Da das Licht sehr schief auf das Prisma fiel, so reducirt sich ein Millimeter oder $\frac{1}{25}$ Zoll

Digitized by Google

seinem *Elementar-Spectrum*, wie er es nennt, so schliefst er, dafs meine Resultate von der Anwendung eines Prismas mit grofser Fläche herrührten und dafs ich daher ein *complexes Spectrum* anwendete. Ich müfste mich eines Versuches schämen, hätte ich eine solche Oeffnung und ein solches Spectrum angewandt, wie Hr. Melloni gebrauchte. Ich kann ihm versichern, dafs er die von mir auf diese Untersuchungen verwandte Zeit und Mühe, so wie die Weise, in welcher sie ausgeführt wurden, sehr gering angeschlagen hat.

Mit Recht befürchtend, dafs die Erweiterung der Pupille und die daraus erfolgende Undeutlichkeit des Sehens auf seine eigenen Resultate von Einfluſs gewesen, wiederholt Hr. Melloni den Versuch, welchen er den meinigen nennt, ich aber als solchen nicht anerkenne, mit einer *quadratischen* Oeffnung statt der *kreisrunden*. Was dächten wohl Fraunhofer, Wollaston und Young von dem Spectrum einer *quadratischen* Oeffnung, die in einem Kreise von 0,4 Zoll eingeschrieben ist [1]). Doch verlassen wir die-

beinahe auf $\frac{1}{40}$ Zoll, wenn man es mit dem Cosinus des Einfallswinkels multiplicirt. Divergirendes Licht, welches durch eine so enge Oeffnung geht, erzeugt Diffractionsfransen, die der Deutlichkeit und Reinheit des Melloni'schen Elementar-Spectrums Eintrag thun mufsten. Ich wiederholte meine Versuche mit Spectris, die viel deutlicher und reiner waren als irgend eins nach der Vorrichtung unsers Verfassers gebildetes seyn kann, und erhielt genau dieselben Resultate, welche in meiner ursprünglichen Abhandlung angegeben sind. Diese Spectra bildete ich mit den schönsten Glasprimen, sowohl einfachen als zusammengesetzten, so wie mit Steinsalz-Prismen von solcher Homogenität und Reinheit, dafs beim Hindurchsehen die Substanz der Prisma unwahrnehmbar ist. Ich gebrauchte Prismen mit brechenden Winkeln von allen Gröfsen, zum Theil von solcher, dafs die blauen und violetten Strahlen nicht mehr zur Hinterfläche austraten; und mit allen diesen Prismen erhielt ich genau dieselben Resultate.

1) „Wenn, sagt Th. Young", die Breite der durch das Prisma betrachteten Oeffnung *etwas* vergröfsert wird, so „greift jede Portion in die benachbarten Farben ein und mischt sich mit ihnen" etc. (*Lect. on Nat. Phil.* 1. *Vol. I. p.* 439.) Hr. Melloni vergröfserte die Fraunhofer'sche Oeffnung von *einem* bis zu *zwanzig* Funfzigsteln eines Zolls und benutzte daher ein *gemischtes* Spectrum.

Digitized by Google

sen Einwurf und untersuchen das Experiment selbst. Er sagt, weitergehend, er sehe „ein *rothes fast quadratisches* Rechteck [1]), diesem folge eine breite dunkle Zone und dann ein sehr *lebhaft gelbes* Rechteck, dessen längere Seiten senkrecht und der Länge des Spectrums parallel seyen [2]): darauf komme eine dunkle *undeutliche* Farbe, und nun das *Blau*". Diefs *gelbe* Rechteck war in dem *elementaren* oder von dem schmalen Prisma gebildeten Spectrum mehr horizontal verlängert als in dem Spectrum des breiteren Prisma; und daraus schliefst Hr. Melloni, dafs die gröfsere Verlängerung aus einem Uebergreifen der von dem breiten Prisma erzeugten Strahlen entspringe und nicht aus einem *undeutlichen Sehen* [3]), weil in senkrechter Richtung keine Vergröfserung stattfindet. Er nimmt es als *sicher* an, dafs ich ein breites Prisma angewandt habe, und schliefst daraus, ich hätte ein Spectrum von übereinandergreifenden Farben studirt. Ich läugne diese Voraussetzung, so gut wie die Folgerung.

Angenommen die longitudinale Ausdehnung der leuchtenden Rechtecke bei Melloni's Versuchen sey eine Thatsache, so mufs ich sie hauptsächlich der Weite seiner Oeffnung, und nächstdem der Irradiation zuschreiben; auch mag sie aus einer Undeutlichkeit des Sehens entsprungen seyn, oder aus einer ungewöhnlichen Menge schwimmender Filamente in der Glasfeuchtigkeit seines Auges.

Bei Beschreibung der Farbe seines Spectrums, nach Veränderung durch Absorption, erwähnt er eines *rothen* Recht-

1) Das Wort *fast* ist in der Geometrie unbekannt. Das prismatische Bild einer *quadratischen* Oeffnung kann nur dann ein *Quadrat* seyn, wenn alle durch diese Oeffnung gehenden Lichtstrahlen denselben Refractionsindex haben.

2) Diefs ist uns ganz unverständlich; allein wir vermuthen, der Verfasser meine, dafs das gelbe Rechteck länger war in Richtung der Länge des Spectrums als in senkrechter Richtung.

3) Melloni scheint nicht beachtet zu haben, dafs die scheinbaren Gröfsen heller Räume abhängig sind von der Irradiation, oder von der mit dem Helligkeitsgrade verschiedenen Ausbreitung des Bildes auf der Netzhaut.

Digitized by Google

ecks, dann einer *dunklen undeutlichen Farbe*, und endlich des *Blaus*. Nun fragen wir ihn, was er unter dunkler *undeutlicher Farbe* verstehe? Ist es *Gelb* oder *Grün* oder *gelbliches Grün?* Eine dieser Farben mufs es seyn. Wenn es *gelbliches Grün* oder *grünliches Gelb* ist, dann müssen gewisse *gelbe* und grüne Strahlen, aus denen es zusammengetzt ist, dieselbe Brechbarkeit besitzen, welche ich ihnen beigelegt habe. Ist es *Gelb* oder *Grün*, warum diefs nicht sagen? Ohne Zweifel ist diese *dunkle undeutliche Farbe* weder *Gelb* noch *Grün*. Wir glauben, oder muthmafsen vielmehr (denn wir können nicht mit Sicherheit sprechen, da wir nicht genau wissen, was für Glas er anwandte), dafs es ein *Grau* sey, d. h. ein *schmutziges Weifs*, bestehend aus *rothem, blauem* und *gelbem* Lichte, in keinem solchen Verhältnisse, um *weifses* Licht zu bilden.

Wir werden jedoch (*for the sake of argument*) annehmen, dafs die Versuche unsers Verf. vollkommen richtig seyen, und in dem von ihm angewandten Spectrum ein Uebergreifen der Farben stattgefunden habe. Diese Annahme würde meine Zerlegung des Spectrums nicht im Geringsten afficiren. Hr. Melloni und Hr. Draper haben sicher das Original meiner Abhandlung in den *Edinburgh Transactions* nicht gelesen. Wissen sie, dafs ich aus dem hellsten Theile des Spectrums ein *breites* Bündel *weifsen* Lichtes abgeschieden habe? Wissen sie, dafs ich diefs in Spectris gethan, die durch Interferenz in dunkle und helle Portionen getheilt waren, wo keine Seitenstrahlen in die der Absorption unterworfene Portion eingriffen. Wissen sie, dafs ich nahe bei der Fraunhofer'schen Linie *C* und bedeutend innerhalb des rothen Raums grünes Licht angetroffen habe? Haben sie diese Versuche wiederholt oder besitzen sie einen zu deren Wiederholung geeigneten Apparat? Ich glaube nicht; und ich bin überzeugt, dafs die in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Versuche noch von keinem lebenden Physiker wiederholt worden sind.

Obgleich ich keine Neigung spüre, neue Gründe zur Stütze von Meinungen beizubringen, die ich für vollkom-

Digitized by Google

men einwurfsfrei halte, so will ich doch einige von Anderen beobachtete Thatsachen aufzählen, welche die Ansichten Derer, die den Gegenstand nicht experimentell untersuchen können oder wollen, berichtigen (*influence*) mögen.

Wollaston, bei seiner eleganten Untersuchung des Spectrums, welches aus Himmelslicht mit einer Oeffnung von 0,05 Zoll Durchmesser gebildet war, fand nur vier Farben: *Roth*, *Gelbgrün*, *Blau* und *Violett*. Er sah kein *Gelb*. Thomas Young belehrt uns, dafs „er Wollaston's sehr interessanten Versuch mit vollem Erfolge wiederholt habe." Er nennt Wollaston's Beschreibung des Spectrums die „Berichtigung der Beschreibung des Spectrums"; und er ändert seine eigenen theoretischen Ansichten ab, indem er, wo er von den Farben handelt, welche den weniger brechbaren Theil des Spectrums zusammensetzen, *Roth* und *Grün*, an die Stelle von *Roth*, *Orange* und *Gelb* setzt [1]). An einem anderen Orte, wo er von Wollaston's Beobachtungen spricht, bemerkt Young: „Wollaston hat die Eintheilung des Spectrums *in viel genauerer Weise bestimmt als es zuvor geschehen*.... Das auf diese Weise gebildete Spectrum besteht *nur aus vier Farben: Roth*, *Grün*, *Blau und Violett*.... Innerhalb ihrer respectiven Gränzen variiren (*differ*) die Farben kaum in Qualität, aber sie thun es in Helligkeit, indem die gröfste Lichtstärke in dem Theile des *Grün* liegt, welcher dem *Roth* am nächsten ist [2]).

Diefs ist die Zusammensetzung des Spectrums vom *Tageslicht* oder *Licht des blauen Himmels*. Es hat keinen *gelben* Raum [3]). Allein im Sonnenspectrum findet sich ein deutlich *gelber* Raum von bedeutender Breite zwischen dem

1) *Philosoph. Transact.* 1802 oder *Lect. on Nat. Phil. Vol. II. p.* 637 und 638.

2) *Philosoph. Transact. Vol. I. p.* 348.

3) Die ungemein schmale Linie von gelbem Licht, welche, nach Young, *meistens* an der Gränze des *Roth* und *Grün* gesehen wird, und die Mischung, von der er sie herleitet, lasse ich aufser Acht, weil deren Daseyn oder Nichtdaseyn keinen Einflufs auf meine Argumente hat.

Digitized by Google

rothen und dem *grünen* Raum, wie aus der schönen Zeichnung von Fraunhofer klar hervorgeht. Was ist nun aus diesem *gelben* Raum des *Tageslicht-Spectrums* geworden? Etwas (*something*) ist durch Reflection von dem Himmel oder den Wolken absorbirt, und dadurch das *gelbe* Licht auf *grünes* reducirt worden. Dieses Etwas ist eine Portion von *rothem* Licht, weil sich *erweisen* läfst und von Wollaston und Young bewiesen ist, dafs *Roth* und *Grün* zusammen *Gelb* machen. Nun dieser *gelbe* Raum im *Sonnenspectrum*, und *gelbgrün* gemachte im Tageslicht-Spectrum kann in seinem grünen Zustand durch verschiedene Absorbentia wiederum *gelb* gemacht werden [1]), auch *gelbweifs* und *weifs*. Es folgt also aus Fraunhofer's, Wollaston's und Young's eigenen Beobachtungen, *dafs die Qualität der Farben im hellsten Theil des Spectrums* verändert wird aus *Gelb* in *Gelbgrün* oder, nach Young, in *Grün*. Und es folgt aus meinen Beobachtungen, an sich oder combinirt mit den ihrigen, dafs in einem und demselben Theil des Spectrums *rothe*, *gelbe* und *blaue* Strahlen von genau gleicher Brechbarkeit vorhanden sind.

Da Hr. Melloni meine Antwort auf den Königl. Astronom nicht gelesen zu haben scheint [2]), so will ich ihn nur wegen der darin erhaltenen Versuche von Sir John Herschel auf dieselbe verweisen, welche meine Zerlegung des Spectrums bestätigen. Dafs die *Qualität* der Farbe des *rothen* und *orangenfarbenen* Raums durch Absorption verändert wird, ist auch durch einen zufälligen Versuch von William Herschel deutlich bewiesen [3]). Derselbe fand, dafs „blank abgedrehtes *Messing* die *rothen* Strahlen *orangefarben* erscheinen liefs und die *Orangefarbe* anders als sie seyn sollte“ [4]).

Gestützt auf Versuche und Beobachtungen solcher ausgezeichneten Physiker wie Wollaston, Young, William

1) *Edinburgh Transact. vol. IX. p.* 442.
2) *Philosoph. Magazine* 1847. *March. p.* 153 (Ann. Bd. 71. S. 397.)
3) *Philosoph. Transact.* 1800. *Vol. XC p.* 255.
4) Vgl. Jamin in diesen Ann. Bd. 74. S. 589. (P.)

Digitized by Google

und John Herschel fühle ich mich sicher, dafs meine Zerlegung des Sonnenspectrums durch künftige Beobachter bestätigt werden wird, wenn sie meine Versuche mit der von mir darauf verwandten Sorgfalt und ohne Vorliebe für ihre eigenen Speculationen wiederholen wollen.

VI. *Der Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch.*

Die Untersuchungen über die elektroskopische Spannung an den Polen einer geöffneten einfachen Volta'schen Kette führten mich dazu, bei dem Dellmann'schen Elektrometer einen Condensator zu benutzen, da es wohl aufser dem Bereiche der Möglichkeit liegen möchte, die Empfindlichkeit eines Elektrometers bis zur genauen Angabe dieser ausnehmend geringen Spannung selbst zu steigern. Es ist mir durch Anwendung des Condensators gelungen, die elektroskopische Spannungen einfacher Volta'scher Ketten fast mit derselben Genauigkeit zu messen, mit welcher man ihre elektromotorischen Kräfte bestimmt. Obschon natülich der im Folgenden beschriebene Condensator zu allen Zwecken eines Condensators dienen kann, so werde ich doch in dem, was ich darüber vorbringe, durchschnittlich den obigen Gebrauch, also das Operiren mit Elektricitätsquellen von unendlicher Ergiebigkeit, bei geringer constanter Dichtigkeit, im Auge haben.

§. 1.

Soll der Condensator als quantitatives Mefsinstrument benutzt werden, so ist zweierlei zu beachten. Erstens mufs seine Construction so beschaffen seyn, dafs in ihr keine Fehlerquellen liegen, und zweitens mufs die Collectorplatte immer genau auf dieselbe Weise und unter denselben Verhältnissen der in der Nähe befindlichen Körper an das Elektrometer gebracht werden, damit die von diesen auf sie

Digitized by Google

und das Instrument ausgeübte rückbindende Einwirkung immer der elektrischen Spannung proportional bleibe.

Zu einem grofsen Constructionsfehler würde gehören, wenn bei vergleichenden Versuchen die Platten nicht sehr genau denselben Abstand von einander hätten. Deshalb ist es nicht wohl thunlich, sie auf den sich berührenden Flächen ganz mit Lack zu überziehen und nun die obere Platte, wenn auch central, doch rücksichtlich der Peripherie beliebig auf die untere zu setzen, weil der Lack nie genau gleiche Dicke an allen Punkten bekommt. Bloſs eine Luftschicht als isolirende Substanz zu benutzen, ist nur dann thunlich, wenn man mit bedeutenden Spannungen operirt, also eine so grofse Entfernung der Platten eintreten lassen kann, daſs der auch mit den genauesten Meſsvorrichtungen doch immer noch verbundene Beobachtungsfehler ohne erheblichen Einfluſs bleibt. In einem solchen Falle wird man indessen des Condensators nicht bedürfen, sondern direct messen können. Das alte Mittel, die Platten mit drei Punkten auf einander zu setzen, ist das beste, wobei, weil sie selbst nie absolut eben hergerichtet werden können, immer noch räthlich bleibt, bei jedem Versuche dieselben Punkte der Peripherien über einander zu bringen.

Einem anderen Fehler sind die Condensatoren ausgesetzt, welche an Glasstiele gekittet oder überhaupt so construirt sind, daſs gröſsere Glasmassen in Verbindung mit Lack in solcher Nähe bei den Platten vorkommen, daſs die bei früherer Gelegenheit (Bd. 72. S. 370 etc.) erwähnte, von der Zeit abhängige, condensirende Eigenschaft der Isolatoren eine Einwirkung ausüben kann. Fehler, welche daher rühren, werden zwar nie eine bedeutende Gröſse erreichen, brauchen auch nicht jedesmal bei vergleichenden Versuchen störend einzuwirken, können aber doch unangenehm werden, wenn man rasch von grofsen zu geringen Spannungen namentlich von entgegengesetzter *El* übergeht, oder in den Zeiten der einzelnen Manipulationen gröſseren Wechsel eintreten läſst.

Digitized by Google

§. 2.

Ich habe nun, um die berührten Mängel zu vermeiden und zu erreichen, dafs bei den Uebertragungen der *El* an das Electrometer immer genau dieselbe Stellung der Collectorplatte zu dem Instrumente und den in der Nähe befindlichen Gegenständen bewirkt werde, die Platten in Seidenschnüre gehängt und die obere durch einen einfachen Mechanismus beweglich gemacht. Die ganze Einrichtung wird aus der Fig. 7 der Tafel I. so weit ersichtlich, dafs ich nur wenige Worte zuzusetzen brauche.

Die Messingplatten sind $5\frac{1}{2}$ par. Zoll im Durchmesser und gut eine Linie dick. Die drei Seidenschnüre sind durch Löcher am Rande gezogen, doch münden diese Löcher nur auf dem Rande und der äufseren Fläche, so dafs die auf einander liegenden Flächen unversehrt sind. Die Schnüre sind nicht viel stärker als das Gewicht der Platten erfordert, damit sie der *El* möglichst wenige Leitung darbieten. Die zur unteren Platte sind etwa 5 Zoll lang und könnten noch kürzer sein, die zur oberen 8 bis 10 Zoll. Durch Wirbel können die Schnüre verkürzt werden. Die zur unteren Platte gehörigen Wirbel stecken in hölzernen Säulen, welche von einem verschiebbaren Dreieck getragen werden; die Wirbel zur oberen Platte in einem Holzkreise. Auf diesen ist ein Stück Messing geschroben, welches aus drei Armen besteht, die in Winkeln von 120° zu einander gestellt sind. Ihre Enden ragen über den Holzkreis hervor, sind hier abgesetzt und liegen in den drei Enden eines messingnen Dreizacks, welcher von einer aufwärts laufenden Stange getragen wird. So kann der Holzkreis mit der Collectorplatte aus dem Dreizack ausgehoben und genau wieder auf dieselbe Weise eingehängt werden. Die Metallstange hängt an einem Bindfaden, welcher über Rollen laufend unten an der Axe einer Rolle mit gröfserem Knopfe befestigt ist, durch deren Drehen die Collectorplatte gehoben und gesenkt wird. Die Axe besteht aus einem etwas konisch geschliffenen dicken Metallstifte, welcher in einem Holzklotze mit genügender Reibung sich drehen läfst. Da-

Digitized by Google

mit bei dem Heben und Senken der Collectorplatte jede Drehung vermieden werde, ist auf die mehr erwähnte Metallstange ein horizontales Messinglineal gelöthet, dessen Enden auf vertikalen Stahldrähten gleiten. Aufserdem führt der Metallstab bei seinen Bewegungen einen Nonius auf einer getheilten Scale auf und nieder. Um der Stange eine leichte und sichere Bewegung zu geben, läuft sie oben und unten in Pfannen, in welchen sie durch federnde Fischbeinplättchen erhalten wird.

Die Isolirung der Platten von einander ist folgendermafsen bewerkstelligt. Die erhitzte untere Platte wurde an drei Stellen in der Nähe des Randes einmal mit dünnem Lackfirnifs bestrichen. Auf jede dieser $\frac{3}{4}$ Zoll grofsen gefirnifsten Stellen, von denen aller Weingeist durch Hitze vertrieben war, wurde ein dünnes Stückchen Schellack gelegt und nun die Platte von unten so stark erhitzt, dafs das Lack zum Schmelzen kam und sich fest mit der Platte verband. Durch ein scharfes Messer konnten diese erhabenen kleinen Lackstellen geebnet und so weit weggenommen werden, als die zu erstrebende Empfindlichkeit des Condensators erforderlich machte. Darauf wurde auch die obere Platte an den correspondirenden Stellen mit Lackfirnifs überzogen, damit beim Aufsetzen derselben nicht etwa *El* entstehe. Diese Firnifsstellen auf beiden Platten scheinen mir auch defshalb nöthig, weil sonst bei gröfserer Spannung der sehr kurze Weg, nämlich die Dicke des aufgeschmolzenen Lacks von den Electricitäten zur Ausgleichung könnte benutzt werden.

Hat man den Condensator geladen und will nun die *El* an das Dellmann'sche Electrometer übertragen, so hebt man die Collectorplatte bis zur Berührung mit dem einen Ende des *Verbindungsdrahtes d* der Fig. 8 Faf. I. Dieser etwa $\frac{3}{8}$ Linien dicke und also federnde Draht ist in der Spitze einer Lacksäule eingeschmolzen, welche auf einem kleinen Fufsbrette steht; sein anderes Ende berührt den Zuleitungsdraht *m* des Electrometers. Sobald auf diese Weise die *El* sich in den Apparat ergossen hat, senkt man die Col-

Digitized by Google

lectorplatte bis zu einer willkührlichen, immer aber derselben Tiefe unter den Draht *d* und isolirt dann erst Streifchen und Waagebalken. Diefs geschieht aus zweierlei Gründen. Da die abgeleitete untere Platte trotz der gröfseren Entfernung noch rückbindend auf die Collectorplatte wirkt, mufs die Mittheilung der *El* dieser an den Apparat durchaus immer in derselben Entfernung von der unteren Platte geschehen. Wollte man diefs dadurch erreichen, dafs man durch Beobachtung des Nonius auf dem getheilten Lineale während der Berührung und geringen Hebung des Drahtes *d* genau immer dieselbe Höhe erwirkte, so würde man durch den Zeitaufwand einen zu verschiedenen Zeiten verschiedenen *El*-Verlust erfahren. Dann auch würde man mit der Hand die Senkung des Zuleitungsdrahtes nicht wohl bewerkstelligen dürfen, sondern durch einen längeren Faden den betreffenden Hebel losziehen müssen, weil der rückbindende Einflufs der nicht genau immer auf dieselbe Weise zu führenden Hand in der Nähe des Drahtes *d* und der Platte gröfsere Differenzen herbeiführt, wenn beide noch verbunden sind, als nach geschehener Trennung. Sind die so entstehenden Ungleichheiten auch gering, wie ich mich mehrfach überzeugt habe, so kann man sie doch durch jene Vorsicht besser vermeiden.

Dafs man beim Laden des Condensators die Vorsicht gebrauchen müsse, den Draht, welcher die *El*-Quelle mit der Collectorplatte verbinden soll, immer in dieselbe Lage zu dieser zu bringen, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Die durch Mifsachtung dieser Vorsicht hervorgebrachten Fehler sind zwar auch nur sehr gering, lassen sich aber bemerken. Zur Verbindung kann man sich häufig eines Drahtes bedienen, welcher durch eine Lackstange an einen Korkgriff gekittet und an den Enden umgebogen ist. Man hebt die Verbindung mit der Platte früher auf, als die mit der *El*-Quelle.

Um die Collectorplatte zu entladen, hebt man sie bis zum Drahte *d* und legt nun den Entladungsdraht des Electrometers an den Zuleitungsdraht. So erfolgt die Entladung mit der des Electrometers zugleich.

Digitized by Google

Beim Laden des Condensators die untere Platte mit dem Finger ableitend berühren zu wollen, ist natürlich aus dem Grunde schon ganz unthunlich, weil der feuchte Finger mit dem Metalle der Platte eine electrische Differenz bilden würde. Man mufs deshalb zur Ableitung einen in die Erde führenden Draht mit der unteren Platte verbinden, und zwar von demselben Metalle, aus welchem der Ladungsdraht der Collectorplatte besteht.

Bemerkungen über diesen Condensator.

§. 3.

Um die Isolirung durch die Seidenschnüre zu prüfen, berührte ich die sehr stark geladene und darauf eine Minute lang bis nahe unter den Verbindungsdraht *d* gehobene Collectorplatte momentan durch einen in die Erde vergrabenen Draht, und brachte sie dann rasch, jedoch wieder nur auf einen Augenblick, an den Draht *d*. Das Electrometer hatte so gut wie keine *El* dadurch bekommen. Eine Minute später aber wieder an diesen Draht gehoben, gab die Platte so viel *El* ab, dafs sich ein Ausschlagswinkel von 18° bildete. Diefs beweist, dafs während der ersten Minute *El* auf die Seidenschnüre getreten war, welche nachher auf die entladene Collectorplatte allmälig wieder zurücktrat. Bringt man jedoch, ohne zu warten, diese Platte an den Verbindungsdraht, so hat man einen irgend erheblichen *El*-Verlust durch die Seide nicht zu befürchten, zumal derselbe überhaupt nur während des Hebens der Platte eintreten kann. Auch die Entladung erfolgt ziemlich rasch, denn wenn die stark geladene Platte auch lange gehoben gehängt hat, reichen doch etwa 2 Minuten hin, sie zu entladen und zu einem neuen Versuche, selbst mit entgegengesetzter *El*, zu befähigen.

Den Grad der Condensirung kann man durch einen Versuch ungefähr bestimmen. Es kommt hierbei darauf an, das *El*-Quantum, welches die Collectorplatte ohne die Condensatorplatte von irgend einer constanten *El*-Quelle aufzunehmen vermag, mit dem zu vergleichen, welches sie auf dieser ruhend ansammelt. Ich hängte also die Collectorplatte

Digitized by Google

aus, und hielt sie frei schwebend weit ab von allen Gegenständen. So ward ihr die *El* einer Säule von 60 Paren mitgetheilt, worauf sie rasch an Ort und Stelle gebracht und an den Verbindungsdraht gehoben wurde. Das Mittel der Ausschlagswinkel, welche hierbei um 1° geschwankt hatten, war 22,9°. Bei gewöhnlichem Condensatorgebrauche ladete ein einziges Glied jener Säule die Collectorplatte so, dafs das Mittel der Ausschlagswinkel, welche hierbei nur um 0,5° schwankten, 65° betrug. Nehmen wir die Tabellen zu Hülfe, so beträgt dann die Condensirung $\frac{60 \cdot 9{,}74}{2{,}24}$, also etwa das 261fache. Es läfst sich zwar gegen dieses Verfahren mancherlei einwenden, schwerlich aber so viel, dafs das Resultat nicht dennoch ein ungefähr richtiges heifsen dürfte.

§. 4.

Obschon sich nicht zweifeln liefs, dafs die Ladungen der Collectorplatte den Spannungen an den Polen verschiedener Säulen oder einfachen Ketten proportional seyen, so habe ich doch einen directen Versuch darüber angestellt.

Indem ich die Platten durch Hülfe der Mefsvorrichtung immer in 4 Linien Entfernung brachte, ladete ich die Collectorplatte durch Säulen von verschiedener Anzahl der Glieder, welche aus Kupfer und Zink in Wasser bestanden. Die dadurch gewonnenen Ladungen verhielten sich dann sehr genau wie die Anzahlen der angewendeten Kettenglieder.

§. 5.

Einen lästigen Fehler besitzt der Condensator, aber einen solchen, welcher wahrscheinlich mit jedem Condensator verknüpft ist, und über den ich mich hier schon äufsern mufs, obschon ich über die Ursachen noch nicht im Reinen bin. Er spricht nämlich zuweilen eigensinnig zu Gunsten der positiven *El*, dann wieder ein anderes Mal zu Gunsten der negativen *El*. Um anschaulich zu machen, wie dieses zu verstehen ist, will ich von vielen Versuchen einen mittheilen, der auch in anderer Beziehung einiges Interesse bietet.

Digitized by Google

Ich beobachtete 7 Tage hindurch drei einfache Volta'sche Ketten, bestehend aus Zink und Kupfer, Eisen-Kupfer und Zink-Eisen, alle drei in reinem Wasser befindlich [1]), indem ich von Zeit zu Zeit die Spannungen an den 6 Polen mit Hülfe des Condensators prüfte, wozu durchschnittlich 15 Minuten erforderlich waren. Dabei zeigte sich nun, dafs die Pole derselben Kette eine ungleiche Spannung besafsen, oder vielmehr, dafs das Electrometer diese Spannungen ungleich angab. Früher hatte ich schon gefunden, dafs der positive Pol einer solchen Kette scheinbar stärkere *El* besafs; bei den anzugebenden Versuchen prävalirte indessen überall der negative Pol bald mehr bald weniger, eine ganz kurze Zeit ausgenommen, wo bei allen 3 Ketten zugleich der positive ein geringes Uebergewicht hatte. Die scheinbare Differenz zwischen der Spannung an den Polen derselben Kette war jedoch, sie mochte grofs oder klein seyn, bei allen 3 Ketten immer gleich grofs, wenn nur die Beobachtungen gleich hinter einander gemacht waren. Als Beleg hierzu und als Beweis der Brauchbarkeit des Condensators mögen einige Zahlen jener Beobachtungen hier Platz finden. Es sind die zu den Ausschlagswinkeln gehörigen Werthe der Tabelle II. (Bd. 72. S. 385), welche also das Verhältnifs der Dichtigkeiten an den einzelnen Polen der drei Ketten angeben. Jede Zahl ist das Ergebnifs eines einzigen Versuches, nicht ein Mittel aus mehreren. Die horizontal neben einander stehenden Zahlen rühren von Versuchen her, welche gleich hinter einander gemacht sind und also zusammen gehören. Die gleichzeitige Gleichheit der Unterschiede zwischen beiden Polen sieht man unter *D* in den horizontalen Spalten, die Ver-

1) Die Metalle waren zusammengelöthet und bildeten ein Hufeisen, so dafs jedes in einem besonderen Glase stand. In das Wasser eines jeden Glases tauchte ein isolirt befestigter Messingdraht. Beim Versuche ward dieser Draht des einen Glases durch Anlegen eines langen, in die Erde vergrabenen, Drahtes abgeleitet, der Draht des anderen Glases mit der Collectorplatte verbunden. Vor dem Einsetzen waren die Metalle durch einen Schaber gereinigt und blieben nun unverrückt im Wasser stehen.

Digitized by Google

änderlichkeit in den vertikalen. Unter *Z* ist die Zeit in Stunden angegeben, welche zwischen dem Eintauchen der Metalle und der Beobachtung verflossen ist.

Z	Zink-Kupfer			Eisen-Kupfer			Zink-Eisen		
	+	−	*D*	+	−	*D*	+	−	*D*
$\frac{3}{4}$	8,85	10,07	1,22	4,23	5,50	1,27	3,92	5,26	1,34
$1\frac{1}{2}$	9,23	10,48	1,25	4,54	6,04	1,50	3,74	5,07	1,33
$2\frac{1}{2}$	9,14	10,61	1,47	4,75	6,33	1,58	3,68	5,38	1,70
43	9,74	10,25	0,51	6,14	6,88	0,74	2,75	3,35	0,60
89	9,74	10,09	0,35	6,45	6,61	0,16	2,70	2,94	0,24
139	9,59	9,66	0,07	6,76	6,84	0,08	2,35	2,37	0,02

Erscheint nun auch die Gleichheit der Differenzen bei gleichzeitigen Beobachtungen der drei Ketten nicht vollkommen, so mufs man bedenken, dafs jeder einzelne Versuch nicht nur Beobachtungsfehler zuläfst, sondern dafs hier in der Eile der Einflufs der Luftströmungen oft unberücksichtigt geblieben ist, weil derselbe nur gering war. Diefs rächt sich bei den schwächsten Electricitäten immer am meisten und dient mir zur Erklärung der sehr ungleichen Differenzen in der dritten Reihe, welche unter den vielen Versuchen am ungenügendsten ausfielen. Jedenfalls wird man zugestehn müssen, dafs der Einflufs, welcher die Pole derselben Kette ungleich erscheinen läfst, aufserhalb der Kette liegt und als ein fremder betrachtet werden mufs, welcher, da er vom Electrometer nicht herrührt, durch die Anwendung des Condensators herbeigeführt wird und von der Dichtigkeit der zu messenden *El* ganz unabhängig erscheint. Die mancherlei Versuche, welche ich zu seiner Erklärung angestellt habe, will ich, da meine Erklärung noch nicht unangreifbar ist, für jetzt übergehen. In zufälligen electrischen Erregungen in der Nähe der Instrumente mag ich den Grund nicht suchen, vielmehr scheint ein bestimmter Zusammenhang mit den Witterungsverhältnissen obzuwalten. Alle jene Beobachtungen, bei denen die negative *El* prävalirte, sind bei trübem Himmel und Regen angestellt, jetzt z. B. bei schönem Wetter hat die positive *El* beständig ein geringes Uebergewicht. Trotz dem machen einige Ver-

Digitized by Google

Versuche es schwierig, aus der Luft- oder Erdelectricität die Erklärung abzuleiten.

Die wahre Spannung an den Polen der geöffneten Kette ist das Mittel zwischen den beiden durch den Condensator gemessenen Spannungen der Pole.

Dieser Satz, welcher an und für sich höchst wahrscheinlich erscheint, wurde mir zur Gewifsheit durch die graphische Darstellung der gesammten Messungen, von welchen oben einige Zahlenresultate mitgetheilt sind. Uebereinstimmend bei allen 3 Ketten zeigte sich, dafs, wenn Differenzen zwischen den Polen derselben Kette wuchsen oder abnahmen, was sich in den 7 Tagen 4 Mal ereignete, jedesmal die *El* des negativen Poles so viel gewachsen war als die des positiven abgenommen hatte, wogegen das Mittel der Spannungen eine ruhig fortlaufende Linie bildete. Am deutlichsten war diefs bei der Zink-Kupfer Kette zu sehen, deren Spannung sich nur wenig änderte; bei den anderen trat jedoch dieselbe Erscheinung ebenso klar ans Licht, wenn man die allmählige Aenderung der Spannung berücksichtigte.

Diese Aenderung in der Spannung der Ketten rührte am meisten von der starken und bald erfolgenden Oxydation des Eisens her, zugleich auch von der des Zinks, welches sich im Wasser weifs mit dem Oxydul überzog. Selbst das Kupfer hatte, so weit es im Wasser gestanden, eine andere Farbe angenommen. Zugleich veränderte sich die Flüssigkeit, welche in offnen Gefäfsen der Luft ausgesetzt blieb. Das Ergebnifs war also, dafs, nachdem etwa eine halbe Stunde nach dem Eintauchen das anfänglich sehr rasche Wachsen in der Spannung der beiden ersten Ketten (*Z-K* und *E-K*) einen ruhigen Verlauf genommen hatte, nun die *Z-K*-Kette noch fast 3 Tage stieg und dann langsam fiel, die *E-K*-Kette consequent an Spannung wuchs, während die *Z-K* Kette eben so consequent abnahm. Zuerst wurde von den Ketten das Gesetz der Spannungsreihe sehr genau befolgt; nachher mufste diese Uebereinstimmung, weil die Veränderung an der Oberfläche der Metalle nicht gerade

Digitized by Google

gleichzeitig erfolgte, geringer werden, und endlich blieb wegen der verschiedenen Aenderung der Flüssigkeit die Summe von $Z-E$ und $E-K$ hinter $Z-K$ beständig zurück. Diefs ersieht man auch aus folgender Tabelle, welche die mittlere Spannung der Pole aus den oben mitgetheilten Zahlen enthält.

Z	$Z-K$	$E-K$	$Z-E$	$EK+ZE$
$\frac{3}{4}$	9,46	4,86	4,59	9,45
$1\frac{1}{4}$	9,85	5,49	4,40	9,89
$2\frac{1}{2}$	9,87	5,54	4,53	10,07
43	9,99	6,51	3,05	9,56
89	9,91	6,53	2,82	9,35
139	9,62	6,80	2,36	9,16

VII. *Ueber die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten; von Hermann Kopp.*

Bei meinen Arbeiten über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung wurde es mir von Interesse, die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten mindestens annähernd zu kennen, welche zum Theil in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden sind. Eine Reihe von Versuchen, die ich hierüber anstellte, ergab Resultate, welche weniger genau und übereinstimmend sind (aus sogleich zu besprechenden Ursachen), als es jetzt gewünscht werden kann. Diese Resultate defsungeachtet hier mitzutheilen, veranlafst mich der Umstand, dafs für einen grofsen Theil der unten aufgeführten Substanzen noch gar keine Bestimmungen vorliegen; gewifs ist eine approximative Kenntnifs der specifischen Wärme für diese wünschenswerther, als gar keine, sobald ersichtlich ist, innerhalb welcher Gränzen die Unsicherheit der Bestimmungen sich bewegt. Letzteres ergiebt sich theils aus der Abweichung, welche die für dieselbe Substanz von

Digitized by Google

mir erhaltenen Bestimmungen unter sich zeigen, theils aus der Vergleichung der von mir an schon untersuchten Körpern erlangten Resultate mit den durch andere Beobachter gefundenen. Ich theile defshalb auch die Versuche über Substanzen mit, welche bereits früher in dieser Beziehung bearbeitet worden sind.

Die angewandten Flüssigkeiten waren zum grofsen Theil vor mehreren Jahren von mir zum Zweck der Untersuchung ihrer Ausdehnung bereitet worden, und Anhaltspunkte, über ihre Reinheit urtheilen zu lassen, finden sich in diesen Annalen, Bd. LXXII, S. 1 und 223. Ich beziehe mich hierauf, und bemerke noch, dafs die Flüssigkeiten stets in zugeschmolzenen Glasgefäfsen aufbewahrt waren.

Unter den verschiedenen Methoden, die specifische Wärme der Flüssigkeiten zu bestimmen, war mir nur die Mengungsmethode zugänglich, die ungünstigste, wo es Körper betrifft, die zum Theil nur in kleinerer Quantität zu Gebote standen, und wo der Temperaturunterschied der Flüssigkeit und des Kühlwassers, dessen Erwärmung gemessen werden soll, nur gering seyn kann. — Die Vorrichtung, deren ich mich bediente, war folgende:

Ein Gefäfs aus dünnem Messingblech, von ovalem Querschnitt, welches auf drei dünnen Drähten ruhte und mit einem zweckmäfsigen Umrührer, gleichfalls aus dünnem Messingblech, versehen war, enthielt 30,6 bis 30,7 Gramm Wasser (diese Quantität wurde für jeden Versuch durch Wägung bestimmt). Der Wasserwerth des Gefäfses war = 0,9 Gramm, der eines Thermometers α oder β (d. h. des Theils desselben, der in Wasser eingetaucht war, wenn das Reservoir des Thermometers sich in der Mitte des Messinggefäfses befand) = 0,4 Gramm. Die bei jedem Versuch angewandte Wassermenge + dem Wasserwerth des Gefäfses und des Thermometers ist in dem Folgenden durch M bezeichnet.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem cylindrischen Glasfläschchen, welches sie meist bis zum Halse desselben füllte. (Der leere Raum in demselben war also,

Digitized by Google

namentlich bei den flüchtigeren Substanzen, so klein, dafs sich darin nur eine sehr unbedeutende Menge Dampf bilden konnte, dessen latente Wärme die Resultate hätte afficiren können.) Der Hals selbst war dünn, und tauchte, wenn das Fläschchen in das mit Wasser gefüllte Messinggefäfs gestellt wurde, fast ganz in dasselbe ein. Er war mit einem kleinen Korkstopfen fest verschlossen, in welchem ein Draht steckte, mittelst dessen das Fläschchen leicht in jeder beliebigen Lage erhalten werden konnte. — Der Wasserwerth des Fläschchens, so weit es in das mit Wasser gefüllte Messinggefäfs tauchte, wurde = 0,623 gefunden, im Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche.

Das Gewicht der im Glasfläschchen enthaltenen Flüssigkeit ist in dem Folgenden mit m bezeichnet. — Sie wurde sammt dem Fläschchen auf eine höhere Temperatur gebracht, durch Eintauchen in ein Quecksilberbad, welches seinerseits sich in einem Wasserbade befand. Eine untergestellte Spirituslampe erhielt diese Vorrichtung so gleichmäfsig warm, dafs ein in das Quecksilberbad getauchtes Thermometer oft Viertelstunden lang nicht um $\frac{1}{10}$ Grad schwankte. Die Temperatur des Quecksilbers konnte dann als die des Glasfläschchens und der darin enthaltenen Flüssigkeit betrachtet werden; in einem Nu liefs sich das Fläschchen aus dem Quecksilberbad in das daneben stehende mit Wasser gefüllte Messinggefäfs bringen, ohne das der Oberfläche des Halses etwas anhing. Die Temperatur des Wassers war vorher bestimmt; bei stetem Umrühren trat das Maximum der Temperaturerhöhung sehr schnell ein.

Die Temperatur des Quecksilberbads und somit des Glasfläschchens und der darin enthaltenen Flüssigkeit (T) bestimmte ich mittelst eines Thermometers, an dessen in Millimeter getheilter Scale 1^{mm} $0°,4330$ entsprach. Die Angaben desselben wurden für den Theil des Quecksilberfadens, der nicht die Temperatur des Reservoirs hatte, corrigirt. — Die Temperatur des Wassers im Messinggefäfs bestimmte ich mit zwei Thermometern α und β (welches derselben bei jedem Versuche gebraucht wurde, ist in dem Folgenden

Digitized by Google

angegeben); an den gleichfalls in Millimeter getheilten Scalen entsprach 1^{mm} bei α $0^{\circ},2287$, bei β $0^{\circ},2749$. Die drei Thermometer waren ganz übereinstimmend.

Bei den Versuchen wurde das Wasser in dem Messinggefäfs so kühl genommen, dafs es nach erfolgter Eintauchung des Glasfläschchens mit der erwärmten Flüssigkeit sich nur um wenige Zehntel-Grade über die Temperatur der Umgebung erwärmte. — Die Temperatur des Wassers im Moment des Eintauchens ist im Folgenden mit t, das Temperaturmaximum, welches nach dem Eintauchen eintrat, mit $\mathfrak{T}$ bezeichnet.

Unter den von mir untersuchten Substanzen sind mehrere so flüchtig, dafs ich sie bei den Versuchen nur wenig (20 bis 25°) über die Temperatur des Kühlwassers erwärmen konnte; auch die andere erwärmte ich, der Vergleichbarkeit der Resultate wegen, nur um etwa eben so viel. Die Temperaturerhöhung, die in dem Kühlwasser hervorgebracht wurde, betrug meistens nur 1 bis 2 Grad. Dieser Umstand, verbunden damit, dafs die Quantität der untersuchten Substanzen sehr klein (meist 3 bis 4 Gramm) war, liefs die Endresultate für die specifische Wärme (W) schon in der zweiten Decimale abweichend sich ergeben. Für jede Flüssigkeit giebt zwar die Mehrzahl meiner Versuche Resultate, die von dem mittleren nur wenig differiren; indefs auch diejenigen, welche stärker abweichende Ergebnisse lieferten, bei deren Anstellung aber keine besondere Ursache eines Fehlers von mir wahrgenommen wurde, glaube ich anführen zu müssen.

Die eben angedeuteten Unsicherheitsquellen sind der Art, dafs sie den Einflufs anderer Correctionen weit überwiegen, und dafs ich die specifische Wärme einfach nach der Formel berechnete

$$W = \frac{M(\mathfrak{T}-t) - 0{,}623\ (T-\mathfrak{T})}{m\ (T-\mathfrak{T})}$$

Ich setze den Resultaten meiner Versuche die von de la Rive und Marcet (*Ann. de chim. et de phys., Ser. II.,*

Digitized by Google

T. LXXV., p. 238[1]), von Regnault (diese Annalen, Bd. 79) und von Andrews (*Quarterly Journal of the chemical society of London*, 1848, No. 1, p. 27[2]) zur Vergleichung bei. Die beiden ersteren bedienten sich der Erkaltungsmethode, der letztere der Mengungsmethode. Der Umstand, dafs die specifische Wärme der meisten Flüssigkeiten ziemlich rasch mit der Temperatur zunimmt, macht es nöthig zu beachten, innerhalb welcher Temperaturgrenzen die specifische Wärme bestimmt wurde. Regnault bestimmte sie innerhalb 20° und 5°; de la Rive und Marcet wie es scheint (a. a. O. p. 32) innerhalb der Siedetemperatur jeder Flüssigkeit (12° war diese etwa bei seinen andern Versuchen). Auf die Veränderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur ist hier keine Rücksicht genommen; sie ist immer = 1 gesetzt.

Quecksilber; diese Annalen Bd. LXXII, S. 18. — $m = 43^{gr.},09$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
°	°	°		gr.	
44,3	22,45	21,04	α	32,0	0,0339
43,8	25,58	24,36	α	31,9	0,0352
44,0	25,98	24,84	α	31,8	0,0323
44,4	22,38	20,95	β	31,9	0,0337
44,3	22,19	20,78	β	31,9	0,0328
44,0	25,95	24,80	β	31,9	0,0327
43,9	25,79	24,66	β	31,9	0,0318

Die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen 44 und 24° ergiebt sich hieraus im Mittel zu 0,0332. De la Rive und Marcet fanden 0,0318 zwischen 15 und 5°?, Regnault 0,0285 zwischen 20 und 5° mittelst der Erkaltungsmethode, 0,0333 zwischen 98 und 12° mittelst der Mengungsmethode. Mit der letztern Zahl stimmen die Resultate von Dulong und Petit, Neumann, Potter überein.

1) Ann. Bd. 52. S. 142. (P.)

2) Wird in einem der nächsten Hefte dieser Annalen ausführlich mitgetheilt werden. (P.)

Digitized by Google

Holzgeist (Methyloxydhydrat; $C_2 H_4 O_2$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 48. — $m = 3^{gr},32$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
				gr.	
43°,1	22°,97	21°,22	α	32, 0	0,652
43,0	23,11	21,41	α	32, 0	0,636
42,6	23,31	21,62	α	32, 0	0,656
42,6	23,33	21,69	β	31, 9	0,629
42,4	23,07	21,39	β	32, 0	0,641
42,9	23,27	21,55	β	32, 0	0,658

Die specifische Wärme des Holzgeists zwischen 43 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,645. Regnault fand sie 0,593 zwischen 20 und 5°, Andrews 0,613 zwischen 66 und 12°?

Alkohol (Weingeist; Aethyloxydhydrat; $C_4 H_6 O_2$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 56. — $m = 3,^{gr}39$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
				gr.	
43°,4	23°,06	21°,37	α	31, 95	0,603
43,1	22,70	20,96	α	31, 9	0,619
42,9	22,99	21,30	α	32, 0	0,618
42,5	22,68	21,00	β	31, 9	0,615
42,8	22,21	20,45	β	32, 0	0,623
43,1	22,57	20,84	β	31, 95	0,612

Die specifische Wärme des Alkohols zwischen 43 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,615. De la Rive und Marcet fanden sie 0,632 zwischen 15 und 5°?; Regnault 0,605 zwischen 20 und 5°; Andrews 0,617 zwischen 78 und 12°?

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl, Amyloxydhydrat; $C_{10} H_{12} O_2$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 223. — $m = 3^{gr},16$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
				gr.	
45°,0	26°,35	24°,98	α	31, 9	0,544
44,5	25,83	24,41	α	31, 9	0,569
43,9	26,26	24,96	α	32, 0	0,551
44,0	25,79	24,39	β	32, 0	0,582
43,9	25,83	24,48	β	32, 0	0,558
43,8	25,38	23,97	β	32, 0	0,579

Digitized by Google

Die specifische Wärme des Fuselalkohols zwischeu 44 und 26° folgt hieraus im Mittel zu 0,564.

Ameisensäure (Ameisensäurehydrat; $C_2 H_2 O_4$. Diese Ann. Bd. LXXII, S. 243. — $m = 4^{gr.},975$.

T	Σ	*t*	*Th.*	*M*	*W*
				gr.	
43,8	23,95	21,94	α	32,0	0,526
44,3	23,45	21,23	α	32,0	0,560
44,7	23,97	21,85	α	32,0	0,553
45,0	23,70	21,53	β	32,0	0,530
45,0	23,82	21,62	β	31,9	0,540
45,0	23,94	21,80	β	31,9	0,525

Die specifische Wärme der Ameisensäure zwischen 45 und 24° folgt hieraus im Mittel zu 0,536.

Essigsäure (Essigsäurehydrat; $C_4 H_4 O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 248. — $m = 4^{gr.},28$.

T	Σ	*t*	*Th.*	*M*	*W*
				gr.	
44,5	23,93	22,13	α	31,9	0,506
44,5	24,36	22,60	α	32,0	0,509
44,6	24,16	22,37	α	32,0	0,510
44,1	24,06	22,30	β	31,9	0,510
44,7	23,56	27,69	β	32,0	0,517
44,8	24,04	22,24	β	31,9	0,500

Die specifische Wärme der Essigsäure zwischen 45 und 24° folgt hieraus im Mittel zu 0,509. Regnault fand sie 0,460 zwischen 20 und 5°.

Buttersäure (Buttersäurehydrat; $C_8 H_8 O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 253. — $m = 4^{gr.},34$.

T	Σ	*t*	*Th.*	*M*	*W*
				gr.	
44,8	21,01	18,93	α	31,9	0,499
45,4	20,76	18,56	α	32,0	0,516
45,3	20,56	18,37	α	32,0	0,510
45,2	20,87	18,80	β	32,0	0,485
45,1	20,58	18,41	β	32,0	0,510
44,9	20,74	18,64	β	32,0	0,496

Die specifische Wärme der Buttersäure zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,503.

Digitized by Google

Ameisenäther (Ameisensaures Aethyloxyd; $C_6H_6O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 262. — $m = 4^{gr},23$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
°	°	°		gr.	
39,2	20,04	18,30	α	31,95	0,537
39,3	20,57	18,94	α	32,0	0,512
39,1	20,34	18,72	α	32,0	0,505
38,3	19,94	18,29	β	31,95	0,530
40,1	20,29	18,62	β	32,0	0,491
39,5	20,29	18,64	β	31,95	0,502

Die specifische Wärme des Ameisenäthers zwischen 39 und 20° folgt hieraus im Mittel zu 0,513. Andrews fand sie 0,487 zwischen 54 und 12°.?

Essigholzäther (Essigsaures Methyloxyd; $C_6H_6O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 266. — $m = 4^{gr},18$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
°	°	°		gr.	
40,2	20,51	18,73	α	31,9	0,541
40,9	21,07	19,36	α	31,9	0,510
40,9	21,63	20,01	α	31,9	0,492
41,0	20,91	19,10	β	31,95	0,505
41,0	21,11	19,43	β	32,0	0,497
40,9	21,39	19,74	β	31,95	0,498

Die specifische Wärme des Essigholzäthers zwischen 41 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,507.

Essigäther (Essigsaures Aethyloxyd; $C_8H_8O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 271. — $m = 4^{gr},00$.

T	$\mathfrak{T}$	t	*Th.*	M	W
°	°	°		gr.	
44,7	24,42	22,81	α	32,0	0,479
44,3	24,34	22,71	α	32,0	0,496
44,0	23,99	22,36	α	31,9	0,494
46,4	24,64	22,85	β	31,9	0,500
46,0	24,67	22,96	β	32,0	0,487
45,6	23,86	22,02	β	31,9	0,520

Die specifische Wärme des Essigäthers zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,496. Andrews fand sie 0,474 zwischen 75 und 12°.?

Digitized by Google

Butterholzäther (Buttersaures Methyloxyd; $C_{10} H_{10} O_4$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 276. — $m = 3^{gr},95$.

T	$\mathfrak{T}$	t	$Th.$	M	W
°	°	°		gr.	
45,6	21,68	19,79	α	32,0	0,483
44,9	21,34	19,45	α	32,0	0,491
44,9	20,93	18,97	α	31,9	0,502
44,9	21,53	19,73	β	32,0	0,476
44,9	21,66	19,87	β	31,9	0,466
44,7	20,79	18,83	β	31,9	0,505

Die specifische Wärme des Butterholzäthers zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,487.

Valerianholzäther (Valeriansaures Methyloxyd; $C_{12} H_{12} O_4$). Diese Annalen Bd. LXXII, S. 276 und 287. — $m = 3^{gr},46$.

T	$\mathfrak{T}$	t	$Th.$	M	W
°	°	°		gr.	
44,7	20,89	19,13	α	32,0	0,504
45,3	20,75	18,94	α	31,9	0,499
45,3	20,89	19,10	α	32,0	0,498
46,9	21,03	19,19	β	32,0	0,477
43,6	20,37	18,67	β	31,9	0,496
44,4	20,62	18,94	β	31,9	0,471

Die specifische Wärme des Valerianholzäthers zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,491.

Aceton ($C_3 H_3 O$ oder $C_6 H_6 O_2$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 236. — $m = 3^{gr},51$.

T	$\mathfrak{T}$	t	$Th.$	M	W
°	°	°		gr.	
40,9	20,40	18,83	α	31,9	0,519
40,8	20,05	18,44	α	31,9	0,529
40,9	20,12	18,51	α	32,0	0,528
42,5	20,54	18,83	β	32,0	0,531
41,8	20,24	18,55	β	31,9	0,534
41,4	19,99	18,31	β	31,9	0,536

Die specifische Wärme des Acetons zwischen 41 und 20° folgt hieraus im Mittel zu 0,530.

Digitized by Google

Benzol (Benzin; $C_{12}H_6$). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 239. — $m = 4^{gr},06$.

T	$\mathfrak{T}$	t	$Th.$	M	W
°	°	°		gr.	
45,6	18,93	16,88	α	32,0	0,452
45,7	18,27	16,13	α	31,9	0,460
45,8	18,26	16,11	α	32,0	0,463
45,7	18,38	16,31	β	31,9	0,442
45,7	18,82	16,75	β	31,9	0,451
45,5	18,86	16,89	β	32,0	0,430

Die specifische Wärme des Benzols zwischen 46 und 19° folgt hieraus im Mittel zu 0,450. Regnault fand sie 0,393 zwischen 20 und 5°.

Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat: SO_4H). Rectificirte englische Schwefelsäure wurde stark abgedampft; die zu den folgenden Versuchen dienende rückständige Flüssigkeit zeigte das spec. Gew. 1,84 bei 20°. — $m = 8^{gr},66$.

T	$\mathfrak{T}$	t	Th	M	W
°	°	°		gr.	
44,5	21,01	18,31	α	31,9	0,351
45,3	20,18	18,08	α	32,0	0,340
45,5	21,26	18,63	α	32,0	0,330
49,6	21,58	18,47	β	32,0	0,339
45,7	20,17	17,20	β	31,9	0,357
44,2	20,75	18,14	β	31,9	0,339

Die specifische Wärme der Schwefelsäure zwischen 46 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,343. De la Rive und Marcet fanden sie 0,349 zwischen 15 und 5°.?

Senföl ($C^8H^5NS^2$). Das zu nachstehenden Versuchen angewandte Senföl war mir von meinem Freunde Will mitgetheilt worden. Ich rectificirte es, nachdem ich es vorher mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen stehen lassen und davon abgegossen hatte, und wandte die erst später überdestillirende Flüssigkeit zu den Versuchen an; sie war wasserhell. — $m = 4^{gr},51$.

Digitized by Google

T	$\mathfrak{T}$	t	$Th.$	M	W
°	°	°		gr.	
49,3	23,07	21,01	α	32,0	0,420
48,7	22,20	20,07	α	31,9	0,430
48,3	22,49	20,32	α	31,9	0,457
48,2	22,89	20,87	β	32,0	0,428
48,3	22,70	20,62	β	32,0	0,438
48,3	23,08	21,09	β	31,9	0,420

Die specifische Wärme des Senföls zwischen 48 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,432.

VIII. *Ueber das Verhalten des abgekühlten Glases zwischen den Magnetpolen; von Plücker.*

Nachdem die Abstofsung der optischen Axe durch die Pole eines Magneten als eine *allgemeine Eigenschaft* der Krystalle feststand, lag der Gedanke nah, zu untersuchen, ob das rasch abgekühlte Glas, wie in optischer Hinsicht, so auch in magnetischer, ein analoges Verhalten mit den Krystallen zeige.

Da das mir zu Gebote stehende Glas magnetisch war (aber nur so schwach, dafs es in einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol schwingend, sich wie ein diamagnetischer Körper verhielt), wählte ich einen massiven, 7^{mm} dicken Stab dieses Glases, und schnitt aus demselben zwei gleiche Cylinder, beide 15^{mm} hoch. Die Cylinder zeigten beide, im polarisirten Lichte, beim Hindurchsehen nach ihrer Axe, ein schwarzes Kreuz und Ringe. Der *erste* Cylinder wurde in einem Kohlenfeuer erwärmt und dann möglichst rasch abgekühlt, wonach das schwarze Kreuz noch entschiedener hervortrat; der *zweite* wurde erwärmt und langsam abgekühlt, wonach jede Spur des frühern Kreuzes verschwand. Die beiden Cylinder wurden hierauf, horizontal schwingend, an einem Coconfaden aufgehängt, und stellten sich zwischen den Polspitzen, in Folge des Magnetismus ihrer

Digitized by Google

Masse, in gleicher Weise entschieden axial. Der Magnetismus des grofsen Elektromagneten wurde hierbei durch zehn Grove'sche Tröge hervorgerufen (die aber bereits so lange gewirkt hatten, dafs ihre Kraft im Abnehmen begriffen war). Auf die Pole desselben wurden hierbei die Halbanker B [1]) und die Spitzen derselben einander so weit genähert, dafs zwischen denselben und den schwingenden Glas-Cylindern noch ein hinlänglicher Spielraum war.

Wenn hiernach der *langsam abgekühlte* Glas-Cylinder, durch Aufwicklung des Coconfadens auf die Rolle der Drehwage, gehoben wurde, so verhielt er sich so lange immer noch als magnetischer Körper, bis die Erhebung so grofs war, dafs keine Einwirkung der Pole mehr beobachtet werden konnte. Bevor diese Entfernung erreicht war, zeigte sich die erlöschende magnetische Einwirkung dadurch, dafs der Glas-Cylinder, wenn die Kette geöffnet war und dann geschlossen wurde, sich zwar nicht mehr axial einstellte, aber mit der wachsenden Erhebung immer kleiner werdende Oscillationen nach der axialen Lage hin machte, beim Wiederöffnen der Kette aber Oscillationen in entgegengesetztem Sinne.

Anders verhielt sich der *rasch abgekühlte* Glas-Cylinder. Bei einer gewissen Erhebung (von etwa 60^{mm}) verlor er das Bestreben sich axial zu richten, und stellte sich, höher gehoben, ganz entschieden, wenn auch mit schwacher Kraft, in die aequatoriale Lage, und die Tendenz diese Lage zu behaupten, liefs sich noch bis zu einer namhaft gröfsern Erhebung (von etwa 80^{mm}) nachweisen, in ähnlicher Art, wie das rein magnetische Verhalten des langsam abgekühlten Glases.

An zwei verschiedenen Tagen wurde dieser Versuch mit immer gleichem Erfolge, mehrmals wiederholt.

Es ist also durch den Versuch nachgewiesen, *dafs ein rasch abgekühlter Glas-Cylinder, zwischen den Magnetpolen wie ein einaxiger Krystall, wie eine Turmalinsäule zum Beispiel sich verhält, wobei die Axe des Cylinders die Stelle*

1) Ann. Bd. 73. S. 550.

Digitized by Google

der optischen Axe einnimmt — und dafs er diese Eigenschaft in Folge der raschen Abkühlung erhalten hat.

Um diese Schlufsweise nach jeder Seite hin zu rechtfertigen, ist noch festzuhalten, dafs ein aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen zusammengesetzter Körper, wie das Glas, in Folge dieser Zusammensetzung bei einer Entfernung von den Polen das diamagnetische Verhalten zwar mit dem magnetischen, nicht aber dieses mit jenem vertauschen kann.

Bonn, d. 10. Juli 1848.

IX. *Fragment einer Theorie des sogenannten Diamagnetismus; von W. Hankel.*

Faraday wurde durch den Gang seiner letzten experimentellen Untersuchungen darauf geführt, alle Körper in Bezug auf die Einwirkung der magnetischen Kraft in zwei verschiedene Klassen zu theilen; er scheint dabei der Ansicht zu seyn, dafs diese Scheidung streng zu nehmen sey, (diese Ann. Bd. 70. S. 47), so dafs diejenige Wirkung, welche der Magnetismus auf die eine Klasse ausübt, nicht auch zugleich auf die andere ausgeübt werde, und dafs namentlich die magnetischen Körper nicht der Wirkung des Diamagnetismus unterworfen seyen. (Diese Ann. Bd. 69. S. 290.) Eine sehr wahrscheinliche Erklärung der verschiedenen Erscheinungen des Diamagnetismus bot sich Faraday dar in der Annahme von inducirten elektrischen Strömen, welche den nach Ampère's Theorie in einem magnetischen Eisenstücke vorhandenen in ihrer Richtung grade entgegengesetzt gerichtet wären; er führte jedoch diese Theorie nicht weiter aus, sondern begnügte sich mit der Annahme einer indifferenten Abstofsung, welche die nicht magnetischen Körper unter dem Einflusse der Magnetpole erleiden sollten.

Digitized by Google

Weber hat sich in diesen Annalen Bd. 73. S. 241 bemüht, das Vorhandenseyn und die Fortdauer dieser von Faraday schon erwähnten inducirten elektrischen Ströme durch seine Messungen zu beseitigen; er glaubte, gestützt aber auf Versuche in jedem diamagnetischen Körper, welcher vor dem Polen eines Magneten sich befindet, eine Vertheilung eines imponderabelen Bestandtheiles annehmen zu müssen. — Am Schlusse seiner Abhandlung fügte er noch die Worte hinzu, dafs diese inducirten beharrlichen Molecularströme, welche die mannichfachen Erscheinungen des Diamagnetismus erzeugen, auch in den sogenannten magnetischen Metallen entstehen, aber viel schwächer seyn müssen, als die nach der Ampère'schen Theorie schon vorhandenen, den Magnetismus erzeugenden Ströme. (Diese Ann. Bd. 73. S. 256.)

Bei der Wiederholung der meisten seit Faraday's Entdeckung des Diamagnetismus über die Einwirkung der magnetischen Kraft auf alle Körper angestellten Versuche hat sich mir indefs eine andere, von der vorhergehenden verschiedene, Ansicht dargeboten. Obwohl ich noch nicht Zeit gehabt habe, diese theoretische Ansicht über den Diamagnetismus so weit, als es wünschenswerth ist, auszubilden, stehe ich doch nicht an, dieselbe hier in ihrer Anwendung auf die bisher beobachteten Erscheinungen des Diamagnetismus mitzutheilen.

Es ist wohl nicht zu leugnen, dafs die von Faraday beobachtete Drehung der Polarisationsebene durch die Kraft eines Magnets oder einer elektrischen Spirale auf dieselbe Art der Einwirkung dieser Agentien zurückgeführt werden mufs, wie die Abstofsung der sogenannten nicht-magnetischen Körper (des Wismuths, Phosphors u. dgl.) von den Polen eines Magnets. Da die erwähnte Drehung der Polarisationsebene ganz allgemein erfolgt, gleichgültig ob die angewandten Substanzen magnetisch sind oder nicht (z. B. erleidet das Licht beim Durchgange durch schwefelsaures Eisenoxydul und Nickeloxyd unter dem Einflusse eines Magnets eine Drehung seiner Polaritionsebene), und nur in den

Digitized by Google

undurchsichtigen Körpern der Mangel an Durchsichtigkeit die Wahrnehmung dieser Drehung verhindert, so wird auch die diamagnetische Abstofsung nicht weniger allgemein seyn, sondern, wie es auch Weber in der oben angeführten Abhandlung schon ausgesprochen hat, beide magnetische und nicht magnetische Körper auf gleiche Weise, wenn auch in verschiedenem Grade, treffen müssen.

Bei meiner Erklärung der Erscheinungen des Diamagnetismus handelt es sich also darum, eine Wirkungsweise aufzustellen, welche alle Substanzen, so verschieden sie auch seyn mögen, treffen kann. Es wird am einfachsten seyn, zunächst diejenige Erscheinungen desselben, welche einfach in einer Abstofsung bestehen, in Betracht zu ziehen.

Das Licht und die strahlende Wärme wirken durch verschiedene Körper hindurch, durchdringen sie aber niemals ohne Verlust, der theils an ihren Oberflächen, theils in ihrem Innern stattfindet. Sollte die magnetische Kraft und die elektrische Kraft einer gleichwirkenden Spirale allein ganz ungehindert durch die verschiedenartigsten Substanzen hindurchdringen? Wenn dem nicht so ist, so werden die von diesen ausgehenden magnetischen Kraftlinien (wofern ich diesen von Faraday angewandten Ausdruck gebrauchen darf), sobald sie eine in ihrer Bahn beliebig gelegene Substanz durchdringen wollen, einen Widerstand finden, den ich mit einer Reibung vergleichen möchte. Durch diesen Widerstand wird ein Theil der magnetischen Kraftlinien aufgehalten oder vernichtet. Der von dem eingeschalteten Körper erzeugte Widerstand wird nun an die Masse desselben übertragen werden, und ein leichtbeweglich aufgehangener Körper mufs in Folge dessen eine Richtung annehmen, in welcher die von zwei oder mehreren Magnetpolen ausgehenden Kraftlinien sich hinsichts dieses Widerstandes oder der dadurch auf den Körper übertragenen Kräfte im Gleichgewichte finden.

Das Vorstehende wird sogleich deutlicher werden, sobald wir einige specielle Fälle betrachten.

Es

Digitized by Google

Es sey Fig. 10. Taf. II. *N* der Nordpol eines Magnets; dann werden die magnetischen Kraftlinien etwa die durch die kleinen Striche angedeutete Richtung haben. Eine vor dem Magnetpole an einem langen Coconfaden aufgehangene kleine Wismuthkugel *W* wird von dem Pole *N* abgestofsen werden, weil die magnetischen Kraftlinien beim Durchgange durch die Kugel auf Hindernisse stofsen. Durch diese gewissermafsen als Reibung zu bezeichnende Einwirkung wird die Kugel *W* von den Stellen der stärkern Wirkung zu den Stellen der schwächern Wirkung übergeführt, bis dieser als Abstofsung äufserlich erscheinenden Kraft durch das Gewicht der Wismuthkugel das Gleichgewicht gehalten wird. — Ein Gleiches erfolgt auch, wenn der angewandte Pol ein Südpol ist.

Befindet sich der Nordpol eines Magnets *N* Fig. 11 in derselben horizontalen Ebene mit einem Wismuthstabe *WW'*, der um eine feste Axe *A* sehr beweglich aufgestellt ist, so wird durch die Wirkung des Magnets der Wismuthstab aus der Lage *WW'* in die Lage *VV'* übergehen. Offenbar mufs der Widerstand, welchen die Hälfte *WA* des Wismuthstabes dem Durchgange der magnetischen Kraftlinien entgegensetzt, gröfser seyn als derjenige, welcher die andere Hälfte *AW'* demselben entgegensetzt. Es sind nämlich die magnetischen Kraftlinien in der dem Pole *N* nähern Hälfte *WA* viel dichter (oder stärker und kräftiger) als in der von dem Pole entferntern Hälfte *AW'*; es wird also auch der Widerstand in *WA* gröfser seyn als in *AW'*. In Folge dessen mufs sich der Wismuthstab um seine Axe *A* aus der Lage *WW'* in die Lage *VV'* drehen, denn nur in dieser Lage sind die auf beide Hälften des Stabes durch den Widerstand gegen den Durchgang der magnetischen Kraftlinien erzeugten Drehungsmomente einander gleich. — Ist die Axe *A* nicht fest, sondern frei beweglich, der Wismuthstab also z. B. wie früher die Kugel an einem langen Coconfaden in *A* aufgehangen, so wird der Wismuthstab noch (gerade wie die Kugel im vorhergehenden Falle) aufserdem eine Bewegung seines Schwerpunktes von dem Mag-

Digitized by Google

netpole abwärts erfahren. — Genau ebenso verhält sich in seiner Wirkung der Südpol.

Es ist wohl ohne Figur und ohne weitere Erläuterung klar, dafs, wenn ein Wismuthstab zwischen zwei Magnetpolen (Nord- und Südpol) aufgehangen wird, beide Pole eine abstofsende Kraft auf denselben ausüben. Befindet sich der Aufhängepunkt (Mittelpunkt) des Wismuthstabes genau in der Mitte der beide Pole verbindenden geraden Linie, so heben sich die dem Schwerpunkt desselben abstofsenden Kräfte beider Pole auf, und es bleiben allein die Drehungsmomente übrig, welche den Stab in eine auf die Verbindungslinie senkrechte Lage zurückführen. Ist der Mittelpunkt (Schwerpunkt) des Stabes nicht in dem bezeichneten Punkte aufgehangen, so ergiebt sich durch eine genauere Betrachtung sogleich die Bewegung des Schwerpunktes und die Ruhelage des ganzen Stabes; eine specielle Durchführung der einzelnen Fälle scheint daher überflüssig zu seyn.

Man sieht, dafs die obige Theorie den Grund nachweist, warum der Wismuthstab stets von den Punkten der stärkern Wirkung sich nach den Punkten der schwächern Wirkung begiebt. Da nun Faraday selbst als allgemeines Gesetz hinstellt, dafs die diamagnetischen in der Nähe von Magnetpolen aufgehangenen Körper stets von den stärker magnetischen Punkten in den magnetischen Kraftlinien zu den schwächern magnetischen übergehen, diese Bewegung aber, wie wir gesehen haben, eine Folge der obigen Theorie ist, so erkennt man augenblicklich, dafs diese Theorie vollkommen mit der Erfahrung überall im Einklange ist.

Ich wende mich deshalb zu andern Versuchen, aus welchen neue Schlüsse über den Diamagnetismus gezogen worden sind.

Reich macht in Pogg. Annal. Bd. 73. S. 60 Versuche über die Abstofsung einer an der Drehwaage sehr beweglich aufgehangenen Kugel aus einem diamagnetischen Stoffe, aus Wismuth, bekannt. Er fand, dafs, wenn man dieser

Digitized by Google

Kugel von einer Seite her einen Nord- und Südpol zugleich näherte, die Kugel nicht mit der Summe beider Kräfte, sondern mit ihrer Differenz abgestofsen wurde. Weber glaubt hieraus schon mit gröfster Wahrscheinlichkeit schliefsen zu dürfen, „dafs der Grund der diamagnetischen Kraft nicht in den unveränderlichen metallischen Wismuththeilchen, sondern in einem zwischen ihnen beweglichen imponderabelen Bestandtheile zu suchen sey, der bei Annäherung eines Magnetpoles verschoben und nach Verschiedenheit dieses Poles verschieden vertheilt sey.“ Es fragt sich jedoch, ob ein solcher Schlufs nothwendig sey, und ob nicht die ganze Erscheinung sich sehr einfach aus der oben aufgestellten Theorie ergebe. In dem Versuche von Reich ist Bedingung, dafs die beiden entgegengesetzten Pole von derselben Seite her genähert werden. Es seyen *N* und *S* Fig. 12. Taf. II. die beiden Magnetpole, *N* der Nord- und *S* der Südpol. Denkt man sich den Nordpol *N* zuerst allein genähert, so würde die Wismuthkugel *W* durch die auf sie gerichteten Kraftlinien abgestofsen werden. Denkt man sich sodann auch den Südpol *S* genähert, so nehmen die magnetischen Kraftlinien bekanntlich eine andere Lage ein und gehen vorzugsweise von einem Pole zum andern, und die jetzt noch auf die Wismuthkugel gelangenden wenigen Kraftlinien werden die Kugel ungefähr mit der Differenz beider Pole abzustofsen scheinen. Dieser Versuch wird also durch obige Theorie vollständig erklärt.

Weber hat (Pogg. Annal. Bd. 73. S. 241) seine Ansicht, dafs bei den diamagnetischen Erscheinungen ein imponderabeler Bestandtheil in dem diamagnetischen Körper vertheilt werde, durch zwei sehr sinnreich ausgedachte Versuche zu stützen gesucht. Aber auch diese beiden Versuche werden sich nach meiner Theorie ebenso leicht wie der vorhergehende erklären lassen. Der erste Versuch ist folgender. Es sey Fig. 13. Taf. II. *NS* eine Magnetnadel, welche bei *A* an einem Coconfaden aufgehangen ist. Zu beiden Seiten eines jeden Endes befinden sich Magnetpole, wie in Fig. 13; ihre Lage ist so lange abgeändert worden, bis

Digitized by Google

die Nadel ihren ursprünglichen Stand und ihre ursprüngliche Schwingungsdauer wieder erhalten hat. Bringt man nun zwischen die Magnetpole ein Stück Wismuth, z. B. in *W*, so wird die Nadel *NS* einen Ausschlag zeigen; kehrt man die Pole der Magnete um, so ändert auch der Ausschlag der Magnetnadel durch das dazwischen gelegte Stück Wismuth seine Richtung um. Legt man an die Stelle des Wismuths ein Stück Eisen, so erhält man gerade den entgegengesetzten Ausschlag von dem, welchen das Wismuth erzeugte.

Der so eben beschriebene Versuch erklärt sich nach meiner Theorie auf folgende Weise. Zwischen den sechs Magnetpolen *N*, *S*, *N'*, *S'*, *N''*, *S''* und dem Endmagnetismus bildet sich ein bestimmtes System von magnetischen Kraftlinien aus. Betrachten wir der Einfachheit wegen nur die beiden Theile dieses Systems, welche einerseits zwischen den beiden Polen *N'* und *S'*, und andererseits zwischen den beiden Polen *N''* und *S''* sich bilden, und nehmen für einen Augenblick an, dafs sie allein vorhanden wären, und durch ihre entgegengesetzte Lage die Nadel *NS* im Gleichgewichte erhielten. Sobald nun zwischen die beiden Pole *N'* und *S'* der Wismuthstab *W* gelegt wird, augenblicklich wird das ganze System der magnetischen Kraftlinien zwischen *N'* und *S'* abgeändert werden, weil das Wismuth einen Theil derselben nicht durch sich hindurchläfst. Es wird die Einwirkung dieser beiden Polen auf einander und auf die Magnetnadel eine andere werden, so dafs die jetzige Wirkung der beiden Pole *N'* und *S'* nicht weiter mit der unverändert gebliebenen Wirkung der beiden Pole *N''* und *S''* im Gleichgewicht seyn kann. Die Magnetnadel *NS* wird folglich aus ihrer Lage abgelenkt werden. — Gerade umgekehrt als ein Stück Wismuth, mufs ein an die Stelle desselben zwischen die Pole *N'* und *S'* gelegtes Stück Eisen wirken, indem sein Einflufs auf die beiden Pole *N'* und *S'* grade der entgegengesetzte vom Wismuth ist; es zieht die Magnetkraftlinien der beiden Pole schärfer auf sich nach der Mitte zusammen, während sie Wismuth an dieser Stelle

Digitized by Google

verdünnt. Daher wird das Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der Pole N' und S' einerseits, und N'' und S'' andererseits durch ein Stück Eisen gerade auf die entgegengesetzte Weise gestört als durch ein Stück Wismuth. — In dem Bisherigen wurde der Einfachheit wegen vorausgesetzt, dafs nur zwischen den so eben genannten Polen Magnetkraftlinien vorhanden wären. Das ganze System der Magnetkraftlinien zwischen allen sechs Polen ist freilich viel zusammengesetzter; man sieht aber nach der vorhergehenden Erläuterung wohl ohne Weiteres ein, dafs auch in diesem zusammengesetzten Systeme das vorhandene Gleichgewicht durch einen dazwischen gelegten Wismuthstab genau in entgegengesetzter Weise abgeändert wird, als durch einen Eisenstab. Ich bin überzeugt, dafs sich alle Abänderungen dieses Versuches auf die angedeutete Weise werden erklären lassen.

Weber glaubt durch diese Versuche „die Faraday'sche Annahme als bewiesen betrachten zu können, wenigstens in sofern, als sie den Grund der diamagnetischen Kraft nicht in den unveränderlichen metallischen Theilen des Wismuthes selbst, sondern in eine veränderliche Vertheilung setzt, welche im Wismuth stattfindet, und auf andere Magnete gleich einer bestimmten Vertheilung magnetischer Fluida wirkt." ... „Um nun jeden Zweifel darüber zu beseitigen, dafs es wirklich nichts anderes sey, als entweder die magnetischen Fluida oder ihre aequivalenten Ströme, welche jener veränderlichen Vertheilung unterworfen sind," so suchte Weber auch noch diejenigen elektrischen Ströme, welche durch diese Veränderungen in den magnetischen Fluidis oder den gleichgeltenden elektrischen Strömen in einem benachbarten Leiter nothwendig inducirt werden müfsten, auf dem Wege des Experimentes nachzuweisen. Er legte auf den Pol eines starken, durch einen constanten Strom erzeugten, Elektromagneten eine hohle Spirale aus Kupferdraht, und verband ihre Enden mit einem Galvanometer. Wurde dann in die innere Höhlung der Kupferspirale ein Stück Wismuth eingetaucht und wieder herausgezogen, so

Digitized by Google

zeigten sich im Multiplicator schwache elektrische Ströme von entgegengesetzter Richtung beim Eintauchen und Zurückziehen, also beim Annähern des Wismuthstabes an den unter der Kupferspirale liegenden Magnetpol und beim Entfernen von demselben. Wurde der Wismuthstab durch einen Eisenstab ersetzt, so erfolgte genau der umgekehrte Ausschlag als bei dem Wismuth; unter denselben Umständen, unter welchen Wismuth einen positiven Strom inducirte, inducirte Eisen einen negativen, und umgekehrt. „Hierdurch (schliefst Weber weiter) ist die Induction elektrischer Ströme durch Diamagnetisirung des Wismuths bewiesen, und man ersieht zugleich, dafs die Richtung dieser Ströme stets den von Eisen unter den nämlichen Verhältnissen inducirten Strömen entgegengesetzt ist, ganz so wie es seyn müfste, wenn das Wismuth magnetische Fluida oder aequivalente Ampère'sche Ströme enthielte, die unter dem Einflusse starker Magnete gerade entgegengesetzt bewegt oder gedreht würden, wie im Eisen, wodurch also auch der letzte Zweifel an der von Faraday aufgestellten Annahme gehoben zu seyn scheint."

Aber auch dieser Versuch gestattet eine sehr einfache Erklärung nach meiner Theorie. Wenn die Spirale von Kupferdraht vor dem Magnetpole liegt, so geht ein bestimmter Theil der Kraftlinien dieses Magnetpoles durch die innere Höhlung hindurch. Taucht man in letztere den Wismuthstab, so wird dadurch ein Theil dieser Magnetkraftlinien aufgehoben; es ist also als ob der Magnetpol schwächer würde, oder aus der Spirale etwas herausgezogen würde. Wird der Wismuthstab aus der Spirale herausgezogen, so treten die aufgehobenen Kraftlinien wieder ein, und es ist, als ob der Magnetpol von unten her in die Spirale weiter eingeschoben würde; oder es ist, wenn z. B. der angewandte Magnetpol ein Nordpol ist, beim Eintauchen des Wismuthstabes von oben her gerade so als ob ein Nordpol von oben her in die Spirale eingeführt, beim Herausziehen desselben aber, als ob ein Nordpol nach oben zurückgezogen würde. Scheinbar würde hiernach also

Digitized by Google

der Nordpol des Magneten in dem ihm zugewandten Wismuthende einen Nordpol, also einen gleichnamigen Pol, erzeugen; ebenso würde scheinbar ein magnetischer Südpol in dem ihm zugewandten Ende eines Wismuthstabes einen Südpol erzeugen. Genau umgekehrt verhält sich aber ein an die Stelle des Wismuthstabes gebrachter Eisenstab; in ihm wird, wenn der Nordpol des Elektromagneten angewendet wird, das untere Ende des in die Spirale von oben her eingetauchten Eisenstabs ein Südpol. Bei seinem Eintauchen wird also ein Südpol von oben her in die Spirale eingestofsen, beim Zurückziehen herausgezogen; oder, bei seinem Eintauchen werden die magnetischen Kraftlinien, welche von dem Nordpole ausgehen, im Innern der Spirale verstärkt, beim Zurückziehen also wieder auf den vorigen Stand zurückgeführt. Es mufs also nothwendig ein Eisenstück genau den umgekehrten Strom beim Eintauchen in die Spirale erzeugen, als das Wismuthstück, und ebenso beim Zurückziehen.

Poggendorff hat in seinen Annalen Bd. 73. S. 475 noch zwei schöne Versuche angegeben; sie sollen nach seiner Ansicht dazu dienen, um sich von einem transversalen Magnetismus, also von der vorhin schon angegebenen polaren Vertheilung eines imponderabelen Stoffs in einem vor oder zwischen Magnetpolen befindlichen aequatorial gestellten Wismuthstabe, zu überzeugen. Der erste besteht darin, dafs man einem Wismuthstabe, welcher sich z. B. neben dem Nordpole eines kräftigen Magnets befindet, von derselben Seite her den Südpol eines kleinen Stahlmagnets nähert; bei einiger sich leicht ergebender Vorsicht kann man dann deutlich sehen, dafs die dem Nordpole des starken Magnets zugewandte Seite des Wismuthstabes von dem Südpole des kleinen Magnets angezogen wird. Es sey Fig. 14. Taf. II. *WW'* das Wismuthstäbchen, das in *A* von einem vertikalen Coconfaden neben dem Nordpole eines Magnets aufgehangen ist. Es wird dasselbe dann die Lage *WW'* annehmen. Wird nun diesem Wismuthstäbchen jetzt der Südpol *S* eines kleinen Stahlmagnets genähert, so biegen sich

Digitized by Google

die Magnetkraftlinien von *N* zum grofsen Theile auf *S* herum, und namentlich an der Seite von *N*, welche *S* zunächst liegt (ähnlich wie in Fig. 12.); es wird also die Hälfte *WA* des Wismuthstabes weniger stark abgestofsen, als die andere Hälfte *AW'*; es scheint also als ob der Wismuthstab von dem kleinen Südpole angezogen würde, ein Erfolg, der, wie eben gezeigt wurde, nur durch die Vernichtung eines Theils der abstofsenden Kraft auf der Seite von *AW* zu Stande kommt. Die zum Gelingen des angegebenen Versuchs nothwendigen Vorsichtsmafsregeln wird man aus dem Gesagten leicht entnehmen können.

In dem zweiten der oben angedeuteten Versuche hat Poggendorff den Stahlmagnet durch den elektrischen Strom einer Spirale aus Kupferdraht ersetzt. Er hängt den Wismuthstab *WW'* Fig. 15. zwischen die beiden Pole eines Elektromagnets *N* und *S*, und umgiebt den sich aequatorial stellenden Stab mit dem Drahtgewinde *ABCD*; die Ebenen seiner Windungen stehen rechtwinklig auf dem Wismuthstab *WW'*. Sobald durch dieses Drahtgewinde ein elektrischer Strom geleitet wird, wird der Wismuthstab je nach der Richtung des Stroms wie ein Magnet abgelenkt werden, und zwar jedes Mal so, als wenn die dem Nordpol des Elektromagneten zugewandte Seite desselben ein Nordpol, und die dem Südpol des Elektromagneten zugewandte Seite ein Südpol geworden wäre. Der Versuch erklärt sich auf folgende Weise. Gesetzt der Strom gehe in der Richtung des Pfeiles im Drahtgewinde, so wird der Wismuthstab sich aus der Lage *WW'* in die Lage *VV'* begeben. Sobald nämlich der elektrische Strom das Drahtgewinde durchströmt, ist es gerade, als ob auf der Seite von *N'* ein Nordpol, und auf der Seite von *S'* ein Südpol entstände. Die Buchstaben *N'* und *S'* sollen nicht die Lage der bestimmten Pole, die es ja in diesem Falle nicht giebt, sondern nur die Richtung der Polarität bezeichnen. Durch diese neu entstandene Polarität werden die von *N* und *S* ausgehende Magnetkraftlinien etwas verschoben, wenn ich mich dieses Ausdruckes bedienen darf. Die von *S* aus-

Digitized by Google

gehenden schieben sich etwas nach N', und die von N ausgehenden nach S' hin. Es wirken also auf die Hälfte AW des Wismuthstabes von S her und ebenso auf die Hälfte AW' von N her stärkere Kräfte, als auf AW von N und auf AW' von S her; der Wismuthstab kann also nur wieder eine Ruhelage erhalten, wenn er sich nach VV' hin dreht.

In dem Vorstehenden habe ich eine Reihe der verschiedenartigsten Versuche durch die von mir aufgestellte Theorie erläutert; die Einfachheit und Leichtigkeit der Erklärung mufs die Wahrscheinlichkeit derselben sehr erhöhen. Es fragt sich nun, ob diese Theorie auch die sehr merkwürdige von Plücker entdeckte Abstofsung der optischen Axen der Krystalle, und die von Faraday entdeckte Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles durch die Einwirkung eines oder zweier Magnetpole zu erklären vermöge.

So wie das Licht die zu den ungleichaxigen Systemen gehörigen Krystalle nicht in allen Richtungen mit gleichen Geschwindigkeiten durchdringt, auf gleiche Weise wird auch die magnetische Kraft diese Krystalle nicht gleich gut in allen Richtungen durchdringen. Es sey z. B. der Widerstand in der Richtung der Axe eines optisch einaxigen Krystalles ein Minimum, senkrecht auf dieselbe aber ein Maximum, und in den Zwischenrichtungen sey er um so gröfser, je gröfser der Winkel ist, welcher die Richtung mit der Axe bildet. Hängt man dann eine aus einer solchen Krystallmasse verfertigte Kugel vor einen oder zwischen zwei Magnetpole, so mufs diese Kugel sich so stellen, dafs die optische Axe die aequatoriale Lage erhält; es scheint also, als ob die optische Axe abgestofsen werde. Man übersieht diesen Erfolg leicht mit Hülfe der Fig. 17. Taf. II. Es sey N der Nordpol eines Magnets, C der Mittelpunkt der aus einer diamagnetischen Krystallmasse verfertigten Kugel; die optische Axe in derselben habe die Richtung BA. Man verbinde den Mittelpunkt der Kugel C mit dem Nordpole N, und errichte auf dieser Linie NC innerhalb der

Digitized by Google

Kugel senkrechte Linien wie *DE*; so läfst sich nachweisen, dafs diejenigen Punkte des Krystalles, welche in einer Hälfte dieser Perpendikel liegen, stärker abgestofsen werden, als die in der andern Hälfte liegenden. Bei der in der Fig. 17. angenommenen Lage der Axe wird die untere Hälfte stärker abgestofsen als die obere. Es sey *NH* die Magnetkraftlinie, welche durch den Punkt *H* geht, und *NG* eine zweite, welche durch den gleich weit von *F* entfernten Punkt *G* geht. Verlängert man diese Linien, bis sie die optische Axe treffen, so sieht man, dafs die Linie *NH* einen spitzeren Winkel mit dieser Axe bildet, als *NG*. Nun nimmt mit der Gröfse dieses Winkels nach der Voraussetzung auch die Gröfse des Widerstands zu; es mufs also der Punkt *G* stärker als der Punkt *H* abgestofsen werden. Ebenso läfst sich von allen Punkten unterhalb der Linie *NC* zeigen, dafs sie stärker abgestofsen werden, als die entsprechenden Punkte oberhalb der Linie *NC*. Je zwei entsprechend gelegene Punkte, wie *H* und *G*, haben aber in Beziehung auf die Drehungsaxe *C* gleiche Hebelarme. Der Krystall mufs sich also drehen, bis die Axe *AB* senkrecht auf *NC* steht; in dieser Lage kann die Kugel ruhig verbleiben, weil jetzt die Drehungsmomente auf beiden Seiten gleich sind. — Analoges müfste gelten von den beiden optischen Axen in den sogenannten zweiaxigen Krystallen, sobald in der Richtung dieser Axen der Widerstand gegen den Durchgang der magnetischen Kraftlinien ein Minimum wäre. Ob eine weitere Analogie zwischen dem Durchgange des Lichtes und der Magnetkraftlinien durch die krystallischen Körper sich noch darin zeigen werde, dafs es ebenso, wie es z. B. optisch einaxige positive und negative Krystalle giebt, auch Krystalle gebe, in welchen die Magnetkraftlinien in der Richtung der Hauptaxe den kleinsten oder gröfsten Widerstand finden, mufs weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Ein Gleiches gilt von der Beantwortung der Fragen, ob nicht vielleicht auch ein Theil der Magnetkraftlinien an der Oberfläche der diamagnetischen Körper eine Reflexion erleide, wofür wenigstens die von

Digitized by Google

Reich angestellten Versuche (diese Annal. 73. S. 60) zu sprechen scheinen, und ob nicht vielleicht eine wirkliche Brechung, d. h. Ablenkung der Magnetkraftlinien, eintreten könne u. s. w. Ein Widerspruch gegen meine Theorie liegt aber bis jetzt nicht darin, wenn Plücker die Axe eines Bergkrystalles ebenso (obwohl in schwächerem Grade) abstofsen sah, als die Axe des Doppelspathes (diese Ann. Bd. 72. S. 325); und um so weniger wird man einen Widerspruch darin finden, wenn man sich erinnert, dafs nach den Versuchen von de Senarmont (diese Ann. Bd. 74. S. 190.) beide, der Doppelspath und der Bergkrystall, in der Richtung der Axe die gröfste Leitungsfähigkeit haben, während die Minima dieser Leitungsfähigkeiten in den auf der Axe senkrechten Richtungen sich finden.

Auch der von Plücker durch seine Versuche festgestellte Satz, dafs die Abstofsung der optischen Axen mit der Entfernung von den Magnetpolen langsamer abnimmt, als die auf die Gesammtmasse des Krystalles wirkenden diamagnetischen Kräfte, scheint mir mit Nothwendigkeit aus dem Vorstehenden zu folgen. Bei weiterer Entfernung von den Polen ist nach dem Vorhergehenden der Erfolg der, dafs scheinbar die optischen Axen abgestofsen werden. Nähern sich jedoch die beiden Magnetpole einem Krystalle, dessen Ausdehnung in der Richtung senkrecht auf der optischen Axe gröfser ist, als in der Richtung der Axe, so mufs sich bei einer gewissen Annäherung der Pole der Krystalle mit seiner längern Dimension in die aequatoriale Richtung stellen, sobald nämlich die von den Magnetpolen auf den Ueberschufs der längern Dimension (senkrecht auf die Axe) über die kürzere Dimension (in der Richtung der Axe) ausgeübte Wirkung gröfser ist als das vorhin angegebene Drehungsmoment, welches aus dem ungleichen Widerstande der verschiedenen Richtungen entstand und die optische Axe in die aequatoriale Lage zu bringen suchte. Es mufs diese neue Lage um so gewisser eintreten, wenn man annimmt, dafs die Dichtigkeit der Magnetkraftlinien von den Polen aus rascher als mit der ersten Potenz der

Digitized by Google

Entfernung abnimmt, eine Annahme, welche gewifs ohne Weiteres als die wahre betrachtet werden darf, da nach Reich's Versuchen die abstofsende Kraft des Diamagnetismus abzunehmen scheint, wie die dritte Potenz der Entfernung zunimmt. Bei welcher Annäherung der Magnetpole die Axe eines Krystalles, dessen Dimension senkrecht auf der Axe gröfser ist, als in der Axe, die aequatoriale Lage verlasse, hängt von dem Unterschiede der Dimensionen in der Axe und senkrecht auf derselben, von dem Unterschiede in dem Widerstande in den beiden angeführten Dimensionen und von der Form der Magnetpole oder der Magnetkraftlinien ab.

In dem Bisherigen war auf die besondere Beschaffenheit der sogenannten Magnetkraftlinien keine Rücksicht genommen worden; die Erklärung der jetzt noch übrigen Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles durch einen Magnet oder eine elektrische Spirale mit Hülfe des bisher angewandten Princips erfordert jedoch ein genaueres Eingehen auf diese besondere Beschaffenheit. Bekanntlich läfst sich jeder Magnet ersetzen durch ein System von elektrischen Kreisströmen, welche auf eine bestimmte Weise im Innern oder auch blofs auf der Oberfläche seines Raumes vertheilt sind; es liegt also in dieser Hinsicht in der Annahme der Ampère'schen Theorie, welche die magnetische Kraft durch die elektrische ersetzt, nichts der Erfahrung Widersprechendes. Ersetzen wir im Sinne dieser Theorie jeden Magnet durch ein System von aequivalenten elektrischen Kreisströmen, so werden die Magnetkraftlinien, oder das Ueberströmen der magnetischen Kraft von einem Pole zum andern ebenfalls aufzufassen seyn, als Fortpflanzung der elektrischen Kraft nicht nur in gerader Linie in der Richtung der Magnetkraftlinie, sondern auch zugleich in Kreisen, deren Ebenen auf diesen Magnetkraftlinien senkrecht stehen. Ein elektrischer Strom ist aber auf keinen Fall zu betrachten als ein Gleichgewicht zwischen blofsen Spannungen, als ein Zustand überhaupt eines statischen Gleichgewichts, sondern vielmehr als ein Zustand eines dy-

Digitized by Google

namischen Gleichgewichts, als ein fortwährendes Erzeugen und Verbrauchen der erzeugten Kraft. Es wird hiernach auch der Zustand einer elektrischen Spirale oder eines Magnets ein sich ununterbrochen erneuernder seyn; und so wie nun ein leuchtender Punkt unausgesetzt schwingt, und dem benachbarten Aethertheilchen seine Schwingungen mittheilt, ebenso wird auch die sich ununterbrochene erneuernde Kraft der Spirale oder die ununterbrochene in Bewegung befindliche Kraft im Magnete ihre Wirkung nach aufsen auf entsprechende Weise mittheilen. Durch die vorwärts schreitende Bewegung dieser elektrischen Kreisbewegungen nach aufsen werden nun die im Vorstehenden behandelten Erscheinungen veranlafst, indem sie bei ihrem Durchgange durch sämmtliche Substanzen auf mehr oder weniger Hindernisse stöfst; durch die kreisförmigen Bewegungen selbst wird aber erzeugt die Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles, der das Innere einer elektrischen Spirale durchläuft, oder vor einem Magnetpole vorbei geht, in der Richtung der sich ausbreitenden und eben diese kreisförmige Bewegung enthaltenden Magnetkraftlinien, indem sie ebenso wie die vorhergehende Bewegung auf einen Widerstand stofsen.

Es läfst sich wohl fragen, ob sich auch dieser Widerstand ebenso wie der Widerstand gegen die fortschreitende Bewegung in der Richtung der Magnetkraftlinien auf die Masse der Körper, in welchen der Widerstand entsteht, übertragen lasse. Zur Prüfung desselben beabsichtige ich folgenden Versuch: Es werden beide Pole eines Magneten vertikal über einander gestellt, und jeder versehen mit einem Eisenstücke (Anker) von solcher Länge, dafs sich beide Eisenstücke, ohne die Magnetpole zu verlassen, fast berühren können. Das an den obern Pol angelegte Eisenstück ist in der Richtung der Vertikalen durchbohrt, und an einem durch diese Durchbohrung hindurchgehenden Coconfaden hängt eine Wismuthscheibe zwischen den einander möglichst genäherten Eisenstücken (Magnetpolen). Es fragt sich nun, ob bei sehr starken magnetischen Kräf-

Digitized by Google

ten die Wismuthscheibe eine Rotation um den Faden annehmen werde oder nicht. Die Hoffnung des Gelingens dieses Versuchs ist freilich nicht gerade sehr grofs; er müfste ja auch über einem Pole und mit anders gestellten Stücken Wismuth gelingen; in den Versuchen Faraday's findet sich aber keine Spur einer solchen Drehung.

Aber auch, wenn die aus diesem Widerstande der Wismuthscheibe erzeugte Kraft zu schwach seyn sollte [1]), um die Wismuthscheibe in Drehung zu versetzen, so folgt daraus keinesweges, dafs diese Kraft nicht fähig seyn sollte, mit den schwachen Kräften, welche bei den Schwingungen, in welchen das Licht sich fortpflanzt, wirksam sind, in ein angebbares Verhältnifs zu treten. Die Einwirkung dieser kreisförmigen Bewegung der Elektricität wird ferner dadurch möglich, dafs die Umläufe in so ungemein kurzer Zeit geschehen, dafs dieselbe mit der Zeitdauer einer Lichtschwingung vergleichbar ist. Meine Ansicht ist nun, um sie im Zusammenhang nochmals auszusprechen, dafs durch den Widerstand, welchen die im Kreise erfolgende Wirkungen der elektrischen

1) Dafs diese Kraft schwach sey, ergiebt sich durch Betrachtung der Fig. 16. Wenn die vier kleinen Kreise elektrische elementare Kreisströme bedeuten, wie sie in dem Vorhergehenden in den Magnetkraftlinien angenommen wurde, so erkennt man leicht, dafs, wie viel solcher Kreisströme auch vorhanden sind, alle zusammen doch in Bezug auf die Drehung nur als ein einziger Kreisstrom von gröfserm Durchmesser (der alle Elementarkreise einschliefst) wirken, indem die Drehungen der einzelnen Elementarkreisströme sich an den benachbarten Seiten, wie die Pfeile in Fig. 16. zeigen, gegenseitig aufheben. Vielleicht gelingt der obige Versuch leichter, wenn man die erwähnte Wismuthscheibe in einer Spirale aufhängt, so dafs ihre Ebene parallel mit der Ebene der Windungen liegt, und durch diese Spirale einen starken elektrischen Strom leitet. — Das Vorstehende kann auch die Erläuterung geben, warum die Drehung der Polarisationsebene unter dem Einflusse eines Elektromagneten nicht so bedeutend gröfser ist als in einer elektrischen Spirale, obwohl der beim Vorhandenseyn eines Elektromagneten entwickelte Magnetismus so sehr bedeutend den Magnetismus einer bloßen Spirale übertrifft; da bei den frühern Versuchen über Abstofsung nicht diese kreisförmige Bewegung, sondern die Fortbewegung aller einzelnen Elementarkreisströme zur Wirkung kommt, so überwiegt in diesen Fällen die Kraft eines Magnets in sehr bedeutendem Grade die Kraft einer elektrischen Spirale.

Digitized by Google

Spirale oder der Magnete beim Durchgange durch diejenigen Medien, in welchen die Lichtschwingungen geschehen, erfahren, die Schwingungsebenen, und somit auch die Polarisationsebenen der diesen Wirkungen unterworfenen polarisirten Strahlen im Sinne dieser Kreisbewegungen gedreht werden (durch die Reibung etwas mit im Kreise herumgenommen, wenn ich mich so ausdrücken darf). Je länger das Licht dieser Einwirkung unterworfen ist, desto stärker wird bei übrigens gleichen Umständen die durch dieselbe erzeugte Drehung seyn. Nun steht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in zwei verschiedenen Medien im umgekehrten Verhältnisse der Brechungsexponenten; es müfste also eine jede Substanz eine um so gröfsere Drehung der Polarisationsebene zeigen, je gröfser ihr Brechungsverhältnifs ist, weil das Licht um so mehr Zeit gebraucht um gleiche Wegestrecken zurückzulegen. Nach den Versuchen Faraday's folgen die Substanzen geordnet nach der Gröfse der erzeugten Drehungen auf einander: Kieselborsaures Bleioxyd, Flintglas, Steinsalz und Wasser, und in derselben Ordnung folgen die genannten Körper auf einander auch in Hinsicht der Brechungsverhältnisse. Alkohol und Aether zeigten nach Faraday dagegen eine etwas schwächere Drehung als das Wasser, obwohl beide das Licht ein wenig stärker brechen als das Wasser. Aus diesem letztern würde folgen, dafs auch andere Eigenschaften der Substanzen kleinere Modificationen veranlassen könnten.

Wenn die Gröfse der erzeugten Drehung der Polarisationsebene von dem Brechungsexponenten oder von der Dauer der Zeit, während welcher ein Lichtstrahl dem Einflusse einer elektrischen Spirale unterworfen ist, abhängt, so erklärt sich auch leicht, dafs zur Erzeugung einer wahrnehmbaren Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch gasförmige Substanzen sehr bedeutende magnetische Kräfte erfordert werden, eben wegen ihres kleinen Brechungsexponenten, und diefs um so mehr, als

Digitized by Google

als vielleicht auch die eigenthümliche physische Constitution der Gasarten die Erzeugung dieser Drehung noch mehr erschwert.

X. *Callan's neue Volta'sche Batterie.*

Das Princip dieser neuen Batterie, welche Hr. C. in den *Phil. Magaz.* (1848) *Vol.* 33. *p.* 49 beschreibt, weicht von dem der früher von ihm angegebenen (Ann. Bd. 72. S. 495) nur darin ab, dafs Gufseisen statt des platinirten Blei das negative Metall bildet, und dasselbe blofs in ein Gemisch von 12 Maafs concentrirter Salpetersäure und 11,5 Maafs concentrirter Schwefelsäure gestellt ist (also ohne Zusatz der schon von mir a. a. O. als überflüssig bezeichneten Salpeterlösung), während das (amalgamirte) Zink in ein Gemisch von 5 Thl. Schwefelsäure, 2 Thl. Salpetersäure und 45 Theilen Wasser taucht. Nach diesem Princip hat Hr. C. eine Batterie von nicht weniger als 577 Elementen erbaut, bestehend aus gufseisernen Kasten (gröfstentheils $7\frac{1}{4}$ Zoll lang, $1\frac{3}{4}$ breit und $6\frac{1}{8}$ hoch) welche entsprechende Thonkasten aufnehmen, in welchen die durch Kupferstreifen mit dem Eisen verknüpften Zinkplatten stehen. Die Wirkung dieser Batterie war aufserordentlich, und es darf wohl nicht Wunder nehmen, dafs ein Puter, dem die mit Säure benetzten Pole unter die Flügel gesteckt waren, augenblicklich unter Platzung seines Kropfes getödtet wurde. (Nach meinen Erfahrungen kann ich die Combination nicht gerade empfehlen; denn wenn sie auch der Grove'schen an elektromotorischer Kraft gleich kommt und das Eisen von der flüssigen Salpeter-Schwefelsäure nicht angegriffen wird, so leidet doch der über ihrem Niveau befindliche Theil durch die salpetrigsauren Dünste aufserordentlich, und möchte in kurzer Zeit völlig zerfressen seyn. P.)

XI.

Digitized by Google

XI. *Der Speckstein von Göpfersgrün; von E. Nauck.*

Unweit Göpfersgrün im südöstlichen Theile des Fichtelgebirges, zwischen Wunsiedel und Eger, findet sich ein mächtiges Specksteinlager, welches von jeher das Interesse der Mineralogen erregt hat, und zwar durch die pseudomorphen Bildungen, in denen der Speckstein dort auftritt. In schönster Vollkommenheit findet man die Form des Quarzes, sowie gewisse Rhomboëder, welche man früher für die des Kalkspaths [1]) oder Magnesits [2]) hielt, welche aber Blum [3]), der bis jetzt die genaueste Beschreibung des Göpfersgrüner Specksteins gegeben hat, ganz richtig für Pseudomorphosen nach Bitterspath ($\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$) erklärt [4]).

Diese Formen, ganz aus reinem Speckstein ($\dot{Mg}\ddot{Si}$) bestehend, sind von reinem Speckstein dicht umschlossen, ein Vorkommen, dessen Deutung von jeher den Mineralogen einen weiten Spielraum bot, das aber bis jetzt noch nicht genügend hat erklärt werden können.

Die früheste Ansicht, als seyen diese Formen, namentlich die Pseudomorphosen nach Quarz, welche zuerst beachtet wurden, *krystallisirter Speckstein*, mufste sehr bald aufgegeben werden, da die sogenannten Specksteinkrystalle im Innern nicht die geringste Spur von Spaltbarkeit oder krystallinischer Textur, und überhaupt ganz dieselbe physika-

1) z. B. Walchner im I. Bde. zu Okens Naturgeschichte. Stuttg. 1839. S. 220.

2) Fuchs, Naturgesch. des Mineralreichs. Kempten 1842. S. 212

3) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs. Stuttg. 1843. S. 110 ff.

4) Abgesehen davon, dafs der Kalkspath selten in der Form des Grundrhomboëders krystallisirt, so sind jene Rhomboëder theils durch die convexe Biegung der Flächen, wodurch sie mitunter linsenartig erscheinen, theils durch das Hinzutreten der Flächen des zweifach spitzeren Rhomboëders, theils durch die eigenthümliche treppenartige Gruppirung der kleineren Krystalle charakterisirt.

Digitized by Google

lische und chemische Beschaffenheit zeigen, wie die daneben aufgefundenen Speckstein-Rhomboëder, und wie der die Krystalle dicht einschliefsende Speckstein, welcher ja ohnedieſs die Ausbildung von so scharf ausgeprägten Krystall-Individuen gehindert haben würde. Auch fand man bald, dafs diese Krystalle sowohl in den Winkeln, als hinsichtlich der ungleichen Ausdehnung der Zuspitzungsflächen und der basischen Streifung der Prismenflächen so genau mit denen des Quarzes übereinstimmten, dafs an der Identität beider Formen nicht lange gezweifelt werden konnte.

Allein wie der für ganz unlöslich gehaltene Quarz verschwunden und an seine Stelle Speckstein getreten seyn sollte, das war ein neues Räthsel. Diejenigen Stücke, welche die schönsten Quarzformen enthalten, bestehen meist aus 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Platten, „gleichsam als ob sie die Ausfüllungsmasse einer dünnen Gangspalte wären, im Innern derselben stehen sich von beiden Seiten aus die umgewandelten Quarzkrystalle gegenüber, berühren sich und haben sich an ihrer Ausbildung gehindert, oder sind in einander gewachsen, wie man dieſs zuweilen in Gängen oder Klüften sieht“ [1]). Die Räume zwischen den Krystallen sind mit einem Speckstein ausgefüllt, welcher der Masse der Krystallformen vollkommen identisch ist. Dafs diese Krystalle als eine *Ausfüllung vorhanden gewesener leerer Räume* zu betrachten seyen, ist zwar mehrfach behauptet, aber gewifs von Niemand, der ein solches Stück in die Hand nahm, geglaubt worden [2]). An eine mechanische Entfernung des Quarzes wird man nämlich nicht leicht denken, wenn man die Durchwachsungen der von beiden Seiten angeschossenen, sich kreuzenden Krystalle betrachtet; auch auf chemischem Wege ist eine Entfernung des Quarzes mit Hinterlassung der hohlen Räume sehr schwer denkbar; denn welches Mittel sollte es gewesen seyn, das, wäh-

1) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs. S. 118.

2) Blum führt S. 111 an, dafs in neuerer Zeit Landgrebe in seinem Werke: „Ueber die Pseudomorphosen im Mineralreich“ 1841. S. 19 u. 22., diese Meinung für die wahrscheinlichste ansehe. (!)

Digitized by Google

rend es den Quarz aufs vollkommenste löste, die vorhandene Ausfüllungsmasse so wenig angriff, dafs so glattflächige Matrizen zurückbleiben konnten, die die feinste Streifung zeigten, — zumal da jene Ausfüllungsmasse, welche es auch sey, nicht als absolut unlöslich gedacht werden durfte, indem sie vorher nur im Zustande der Lösung die Zwischenräume ausgefüllt haben könnte.

Blum, welcher sich an Ort und Stelle von der Unhaltbarkeit der bisherigen Erklärungen überzeugte, geht in seinem reichhaltigen Werke: „Die Pseudomorphosen des Mineralreichs", 1843, wozu er im J. 1847 einen Nachtrag geliefert, sehr genau auf die Speckstein-Pseudomorphosen ein, von denen er eine grofse Anzahl anführt. Am ausführlichsten behandelt er den Speckstein von Göpfersgrün [1]). Seine Erklärung, auf welche ich bei den einzelnen Punkten genauer eingehen werde, kommt im Allgemeinen darauf hinaus, dafs zwischen dem dort vorhanden gewesenen Bitterspath und Quarz eine *gegenseitige Einwirkung* stattgefunden habe. Der Quarz habe einen Theil seiner Kieselerde abgegeben und dafür Bittererde aufgenommen, der Bitterspath dagegen seinen Gehalt an Kalkerde und Kohlensäure abgegeben und Kieselerde aufgenommen [2]).

Es liegt auf der Hand, dafs der Magnesiagehalt des Bitterspaths nicht ausgereicht haben würde, um sowohl diesen als den Quarz ohne Volumen-Verlust in Speckstein zu verwandeln und noch obendrein alle Zwischenräume mit Speckstein auszufüllen. Dieses Deficit deckt Blum durch die Annahme einer Magnesia-Exhalation. Es seyen wahrscheinlich bei der Bildung der Augitporphyre Magnesiadämpfe aufgestiegen, vielleicht zwischen den Sprüngen und Rissen des Granits von Thiersheim, eine halbe Stunde von Göpfersgrün u. s. w. [3]) Dieser gasförmigen Magnesia wird nun aufser der Dolomitisation des Urkalks u. a. auch die

1) S. 110—114.; 115—128.

2) Blum, Pseudomorphosen S. 114 u. 116.

3) A. a. O. S. 123. Die vollständigste Entwickelung dieser Theorie. S. 355—367.

Digitized by Google

Bildung des Specksteins zugeschrieben. Abgesehen von der Räthselhaftigkeit des ganzen Vorganges, möchte doch, wenn er wirklich statuirt werden sollte, seine Anwendung auf den vorliegenden Fall manchen wichtigen Punkt unerklärt lassen, namentlich die vollkommene Erhaltung der Krystallformen; auch die Ausfüllungsmasse zwischen den Krystallen, dieser Stein des Anstofses für alle bisherigen Erklärungsversuche, ist durchaus nicht genügend erklärt, obschon Blum dafür mehrere Hypothesen aufstellt, von denen weiter unten die Rede seyn wird.

So viele tüchtige Mineralogen sich bisher jenem interessanten Gegenstande zugewandt haben, so wenig sind doch die vorliegenden Thatsachen erklärt; alle früheren Erklärungsversuche mufsten darum mifslingen, weil man die auffallendsten, aber auch schwierigsten Formen des Specksteins zu isolirt betrachtete [1]), ohne ihren wesentlichen Zusammenhang mit dem ganzen Speckstеinlager und das Verhältnifs dieses Lagers zu seinen Umgebungen zu berücksichtigen. Aber nur auf diesem Wege ist eine Lösung jenes Problems, wenn sie irgend möglich ist, zu erwarten.

Im vorigen Herbste bot sich mir die willkommene Gelegenheit, die Speckstеingruben von Göpfersgrün in Gesellschaft eines dortigen sehr tüchtigen Mineralogen, des Chemikers Hrn. F. Fikentscher in Redwitz, zu besuchen. Wenn es, nachdem so viele Versuche der tüchtigsten Männer der Wissenschaft mifslungen sind, ein Anfänger wagt, eine Theorie für die Bildung jenes Speckstеinlagers aufzustellen und zu veröffentlichen, so möge seine Kühnheit in dem absoluten, längst gefühlten Mangel einer Erklärung jener That-

1) Dafs Blum jenen Fehler, den er S. 115 f. rügt, ganz vermieden habe, mufs ich in Abrede stellen. Die grofse Anzahl von Speckstein-Pseudomorphosen, welche er in seinem schätzbaren Werke abhandelt, zeigen, dafs mitunter sämmtliche Gemengtheile ganzer Gebirgsarten, dafs die aufs verschiedenartigste zusammengesetzten Substanzen der Umwandlung zu Speckstein unterliegen. Wenn alle diese Mineralien, deren Blum 14 aufzählt, bei ihrer Umwandlung dasselbe Produkt lieferten, so lag es nahe, nach einem allgemeineren Gesetz zu fragen, welches alle jene speciellen Fälle umfafst.

Digitized by Google

sachen, so wie in dem allgemeinen Interesse finden, welches dem fraglichen Gegenstande von jeher, und in neuester Zeit den pseudomorphen Bildungen des Mineralreichs im Allgemeinen sich zugewandt hat, sowie in der Ueberzeugung, dafs auch durch den geringsten Beitrag zur Aufklärung so wichtiger Verhältnisse, wenn er auf sorgfältiger Beobachtung beruht, die Wissenschaft gefördert wird.

Durch die Güte des Hrn. Professors G. Rose, welchem ich meine Beobachtungen und Ansichten mittheilte, und welcher mich zu dieser Veröffentlichung derselben aufforderte, wurde mir die Gelegenheit, die reiche Folge von Göpfersgrüner Speckstein, welche das hiesige Königliche Mineralien-Kabinet besitzt, bei meiner Arbeit zu benutzen und dadurch eine gröfsere Vollständigkeit der Anschauungen zu erlangen.

Auch Hrn. F. Fikentscher verdanke ich manche wichtige Notizen über die geognostischen Verhältnisse jener Gegend.

Das Kärtchen auf Taf. II. über die *Situation des Speksteinlagers von Göpfersgrün* zeigt, dafs sich dasselbe etwa eine Meile ostnordöstlich von Wunsiedel findet, und zwar nicht, wie die sonst treffliche Naumann-Cotta'sche Karte angiebt, im Granit, sondern auf der Grenze zwischen diesem und den krystallinisch-schiefrigen Gesteinen, welche auf der Cotta'schen Karte als „Glimmerschiefer" bezeichnet sind, welche aber aus Glimmerschiefer, Thonschiefer und Grünstein (hier und da auch aus Serpentin, Chloritschiefer, Variolit etc.), häufig wechselnd und in einander übergehend, zusammengesetzt sind [1]).

1) Hrn. Fikentscher ist darüber folgende Notiz zu verdanken: „Die Glimmerschieferpartie zeigt durchaus Uebergänge in den Urthonschiefer, welche für die gleiche Entstehung sprechen; dafs Cotta dieselben nicht getrennt, ist nur zu loben. Der Grünstein kommt gewöhnlich in schwachen Lagern und auf Gängen in dem Glimmerschiefer vor und ist charakterisirt durch seine rhomboidalen Spaltungen. Mit dem Kalk in Gesellschaft tritt er in stärkeren Massen auf, bis zu einigen Lachtern mächtig, während ich im Glimmerschiefer nur schwache Lagen von einigen Zollen bis zu einigen Fufs Mächtigkeit kenne".

Digitized by Google

Diese metamorphischen Schiefer werden von zwei fast parallelen, mehrfach unterbrochenen Zügen von *Urkalk* in sehr steil stehenden Schichten von WSW. nach ONO. durchsetzt. Der nördlichere dieser Züge beginnt am Granit bei Tröstau, durchsetzt mit einigen Unterbrechungen bei Wunsiedel und Sinnatengrün den Glimmerschiefer, und bildet von da ab bis Hohenberg die Begrenzung der metamorphischen Gesteine gegen den Granit und Basalt; der südlichere geht von Pullenreuth mehrfach unterbrochen über Redwitz und Arzberg bis Schirnding. Die Schichten des ersteren sind im Allgemeinen steiler als die des letzteren, namentlich auf der nordöstlichen Hälfte, von Sinnatengrün bis Hohenberg, wo der Urkalk und die daran grenzenden Gesteine bei der Erhebung des Granits mehr nach Süden gedrängt und dem anderen Zuge genähert sind.

Diese Urkalkschichten, zu welchen unser Speckstеinlager in genauester Beziehung steht, bestehen in der Hauptmasse aus einem meist grobkörnigen milchweifsen bis bläulich grauen Marmor, hier und da mit einzelnen dünnen Graphitlagen durchzogen, seltener mit eingesprengten Körnern und feinkörnigen Massen von Magnetkies, häufig kommt in den oberen Schichten Brauneisenstein vor, zum Theil in grofsen Massen und von ausgezeichneter Beschaffenheit, theils als Glaskopf, theils als Pecheisenstein, theils in Pseudomorphosen von Eisenkies. — Fast überall ist der Kalk entweder theilsweis (und dann stets in den oberen Schichten), oder ganz durch *Dolomit* vertreten. Die senkrecht stehende Kalkschicht bei Sinnatengrün ist von Dolomit wie mit einem Mantel umgeben.

Charakteristisch für die metamorphischen Gesteine jener Gegend sind die *Quarzbildungen*, welche namentlich an deren nördlicher Grenze gegen den Gneifs, Granit und Basalt Spalten und Risse ausfüllen und an einigen Punkten ziemlich bedeutend auftreten. In den Drusenräumen der meist sehr zerklüfteten Dolomite findet man aufser den Bitterspathkrystallen häufig Quarzdrusen, und der Brauneisenstein von Arzberg ist mitunter mit Chalcedon überzogen.

Digitized by Google

Namentlich zeichnet sich in dieser Hinsicht der *Dolomit des Strählerberges* bei Redwitz aus. Hier sind die Spalten und Drusenräume, welche oft eine Höhe von $1\frac{1}{2}$ Zoll und drüber erreichen, theils mit Bitterspath-Rhomboëdern, theils mit den schönsten wasserhellen Quarzkrystallen erfüllt, welche meist von beiden Seiten angeschossen und häufig durch einander gewachsen sind. Auf ihren Anwachsstellen zeigen diese Quarzkrystalle sehr glattflächige und scharf markirte *rhomboëdrische Eindrücke*, welche an der Biegung der Flächen und durch ihre ganze Gruppirung leicht als von Dolomit herrührend zu erkennen sind, — ein Beweis, dafs sie eine *spätere Bildung* als der Dolomit, und dafs sie aus wässriger Lösung krystallisirt sind [1]).

Auf dieselbe Weise sind gewifs alle übrigen Quarzbildungen der dortigen Gegend, welche denen des Strählerberges sehr ähnlich sind, entstanden.

Alle dortigen Quellen, welche aus Granit und Glimmerschiefer hervorbrechen, haben einen nachweisbaren Kieselerdegehalt [2]), welcher sich überdies auch aus der Häufig-

1) Eine gleichzeitige Bildung beider hätte nicht eine so vollkommne Ausbildung der Dolomitformen auf Kosten des Quarzes zugelassen, und ein späteres Eindringen des Dolomits in den Quarz ist rein undenkbar.

2) Es lassen sich die dortigen Quellen in zwei Abtheilungen bringen:

1. Die aus *Kalk*lagern kommenden zeichnen sich durch ihre hohe, stets gleichbleibende Temperatur, und durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk aus; sie sind oft sehr stark. Auf der Karte habe ich mehrere derselben, nach genauen Angaben des Herrn Fikentscher notirt. Nach ihrer Temperatur müssen sie aus grofser Tiefe kommen.
2. Die *Granit*- und *Glimmerschiefer*-Quellen sind nie so bedeutend, variiren im Sommer und Winter um 2 bis 4 Grade, indem sie im Mittel die Temperatur jener Gegend (in Redwitz $= +5^0$ R, in dem höher gelegenen Wunsiedel noch niedriger) zeigen. „Die meisten haben kaum eine Spur von schwefelsauren Salzen, nur höchst geringe Mengen von salzsauren Salzen, und stets ziemliche Mengen von *Kieselerde*".

Genaue Untersuchungen des Hrn. Fikentscher haben dieſs festgestellt.

Digitized by Google

keit der an manchen Punkten nicht auszurottenden Equiseten ergiebt [1]).

Dem Dolomit des Strählerbergs entspricht in dem nördlichen Kalkzuge der Lage nach das Specksteinlager von Göpfersgrün, indem es zu dem Kalk von Göpfersgrün in demselben Verhältnisse steht, wie jener Dolomit zu dem Urkalk von Redwitz. Auch in den Formen zeigen beide eine auffallende Uebereinstimmung.

Der sogenannte *dichte* Speckstein von Göpfersgrün, welcher die Hauptmasse des Lagers bildet, zeigt nämlich beim Zerschlagen eine Art körnig-schiefriger, dolomitähnlicher Textur. Er besteht aus lauter kleinen, zusammengehäuften, anscheinend krystallinischen Körnchen [2]), welche aber im Innern keine Spur eines krystallinischen Gefüges zeigen. Nicht selten sieht man einzelne durchgehende grünlich-graue Streifen, ganz und gar, wie sie der Dolomit des Strählerberges zeigt, da, wo er an den Grünstein grenzt und in denselben übergeht. Ich habe mehrere Stücke von beiden Fundorten mitgebracht, welche eine auffallende Aehnlichkeit haben.

Aufserdem finden sich in dem Specksteinlager auch jene Drusen von Quarz- und Bitterspath-Krystallen wieder, nur dafs hier die Zwischenräume ausgefüllt sind und die ganze Masse aus Speckstein besteht.

Dafs dieser Speckstein wirklich aus den Massen, deren Form er trägt, entstanden sey, beweisen zahlreiche *Uebergänge.*

In den Göpfersgrüner Specksteingruben finden sich häufig jene Quarzmassen, von denen ich oben sagte, dafs sie die Glimmerschieferpartie, und namentlich deren Nordgrenze, charakterisiren, theils unverändert, theils in Speckstein über-

1) Ueberhaupt möchte es für die Löslichkeit der Kieselerde in Wasser und für den Kieselerdegehalt der meisten Gewässer keinen schlagenderen Beweis geben, als die Kieseltheile mancher Pflanzen und die Kieselschalen der Infusorien.

2) Wenn man nämlich diese Specksteinmasse genau mit der Loupe betrachtet, so sieht man häufig, dafs dieselbe aus lauter kleinen Rhomboëdern zusammengesetzt ist u. s. w." Blum, Pseudom. S. 113.

Digitized by Google

gehend, vor. Ich kann nur bestätigen, was Blum darüber sagt [1]): „Sie zeigen eine stängelig-strahlige Zusammensetzung, so dafs von mehreren Punkten Stängel strahlig auslaufen und diese sich nicht selten berühren; einzelne Stängel der Art sind zuweilen deutlich krystallisirt. Diese Quarzmassen lassen besonders eine Veränderung in Speckstein sehr gut verfolgen, und unterlagen auch wohl, ihrer Natur nach, am ersten derselben, denn die Umwandlung beginnt, wie man diefs an Handstücken augenfällig bemermerken kann, besonders zwischen den Stängeln und an den Berührungspunkten der Strahlen, sie schreitet von hier weiter an vielen Stellen quer in die Stängel vor, was durch eine Menge von Sprüngen an denselben zu erkennen ist, die mit feiner Specksteinmasse erfüllt sind, so dafs endlich ein förmliches Gemenge von Speckstein und Quarz entsteht, an dem man aber zuweilen noch ziemlich deutlich das stängelig-strahlige Gefüge zu erkennen vermag, bis auch dieses bei gänzlicher Veränderung verschwindet" u. s. w.

Vollkommen deutliche Uebergänge von Dolomit in Speckstein hat Blum nicht in Göpfersgrün gefunden, wohl aber an einer Stufe von Marlborough in Vermont, beobachtet. An einem Handstück vom Strählerberg, gegenwärtig im Besitz des Chemikers Herrn W. Mensing in Erfurt, mit welchem ich jene Gegend besuchte, läfst sich ein solcher Uebergang sehr deutlich bemerken und genau verfolgen [2]).

Noch deutlicher aber sind die Uebergänge in Speckstein an sämmtlichen metamorphischen Gesteinen, welche das Specksteinlager umgeben. Dasselbe ist nämlich keineswegs scharf begrenzt, sondern verläuft nach allen Richtungen in den Glimmerschiefer, Thonschiefer, Grünstein und Dolomit, wie ich durch verschiedene Handstücke aufs un-

1) S. 118 f.

2) Nachträglich bemerke ich hier, dafs ich solche Uebergänge, sowohl von Quarz, als von Dolomit und Grünstein in Speckstein an einigen aus Göpfersgrün und vom Strählerberge mitgebrachten Stücken beobachtet und dem hiesigen Königlichen Mineralienkabinet etliche Beweisstücke übergeben habe.

Digitized by Google

widerleglichste beweisen kann. Alle diese Gesteine sind in der Umwandlung begriffen [1]).

Blum rechnet die Umänderung dieser Gesteine, sowie alle übrigen Speckstein-Pseudomorphosen (mit Ausnahme der nach Hornblende), die er in seinem schätzbaren Werke, dem vollständigsten und reichhaltigsten über diesen Gegenstand, anführt, unter die Umwandlungs-Pseudomorphosen, durch Austausch von Bestandtheilen hervorgerufen.

Bischof [2]) zieht diese Art der Umänderung für sämmtliche Speckstein-Pseudomorphosen in Zweifel; dafs sie we-

1) S. auch Blum, Pseudom. S. 122.

2) Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1847. Bd. I. S. 791 f.: „Unter allen im Mineralreich stattgefundenen und noch stattfindenden Pseudomorphosen ist die Umwandlung in Speckstein der häufigste pseudomorphe Procefs, der die verschiedensten Fossilien ergriffen hat, denn wir kennen nicht weniger als 15 Fossilien, in deren Formen Speckstein vorkommt.

„Alle bis jetzt analysirten Specksteine zeigen in ihrer Zusammensetzung eine sehr nahe Uebereinstimmung; denn Lychnell's und Berzelius Annahme, dafs er aus gleichen Atomen Kieselerde und Magnesia besteht, wobei letztere zuweilen durch Eisenoxydul ersetzt und gewöhnlich mit etwas Talkerdehydrat gemengt ist, stimmt mit jenen Analysen so nahe überein, als es bei irgend einem Fossil, das in verschiedenen Varietäten auftritt, der Fall ist. Gleichwohl findet sich der Speckstein nur als ein secundäres, aus anderen Fossilien hervorgegangenes Fossil, wie er denn auch nie in selbsständiger Form, sondern entweder nur in derben Massen, nierenförmig, traubig, stalaktitisch, eingesprengt, oder in Umwandlungspseudomorphosen vorkommt. Es ist daher nicht die Kraft der Krystallisation, welche aus den verschiedenartigsten Substanzen eine gleichförmige Zusammensetzung hervorruft, wie etwa aus den verschiedenartigsten Soolen immer dasselbe Kochsalz herauskrystallisirt. Sehen wir nun, wie Fossilien, die aus den verschiedenartigsten Bestandtheilen bestehen, wie Bitterspath und Quarz, Spinell und Granit, Andalusit und Augit u. s. w. durch ihre Umwandlung stets denselben Speckstein geben: so können wir kaum zu einem andern Schlusse kommen, als dafs das Material des ursprünglichen Fossils keinen Einfluss auf die Umwandlung haben kann. Diefs ist aber nur durch die Annahme zu begreifen, dafs bei allen diesen Umwandlungen das ganze ursprüngliche Fossil, nach vorausgegangener Zersetzung, von den Gewässern fortgeführt wurde und an seine Stelle das in ihnen aufgelöste Magnesiasilicat trat".

Digitized by Google

nigstens auf den Speckstein von Göpfersgrün gewifs keine Anwendung finde, war mir gleich anfangs klar, ebenso dafs diese Umwandlung auf keinem andern als auf nassem Wege vor sich gegangen seyn könne; letzteres scheint mir aus dem im Göpfersgrüner Speckstein nie fehlenden Gehalt an Magnesiahydrat, sowie aus dem bekannten, in allen Compendien angegebenen Umstande hervorzugehen, dafs der Speckstein erhitzt, schwarz, wird und bei fortgesetztem Glühen sich wieder weifs brennt. Ist er denn einmal weifs, so kann er nicht wieder schwarz gebrannt werden. Wäre er, wie Blum annimmt, auf feurigem Wege entstanden, so müfste er bereits weifs gebrannt seyn.

Die Analysen, denen ich den Speckstein von Göpfersgrün unterwarf, ergaben fast dasselbe Resultat. Der reinste Speckstein, welcher in den Quarzformen, sowie in der Ausfüllungsmasse zwischen derselben sich findet, ergab fast reines Magnesiasilicat, mit geringen Spuren von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesiahydrat; der unreinere, in der Form des dichten Dolomits enthält von diesen Substanzen gröfsere Mengen, sowie schwefelsaure Kalkerde. In einem gelblichen Speckstein, welcher die Form des Glimmerschiefers trägt, fand ich aufserdem etwas Chrom, wahrscheinlich als Chromsäure die Kieselsäure ersetzend [1]).

Die plutonischen Gesteine des Terrains zeigen fast überall auffallende Spuren von Zersetzung, namentlich der Basalt [2]).

Jedenfalls ist durch die Tagewasser sowohl Kieselerde als Magnesia der umgebenden krystallinischen Gesteine gelöst worden; das magnesiasilicathaltige Wasser hat die von ihm durchdrungenen Gesteine aufgelöst und statt deren den Speckstein abgesetzt. Dafs die verschwundenen Quarzkry-

1) Die genaueren Resultate der Analysen kann ich für jetzt leider noch nicht geben, da meine beschränkte Zeit mir nicht erlaubt hat, diese sehr umfassenden Arbeiten zu vollenden.

2) Einige Basaltwacken der dortigen Gegend sollen ebenfalls bei nächster Gelegenheit analysirt und die Resultate veröffentlicht werden.

Da es nicht vorauszusehen war, wann ich diese Lücke auszufüllen im Stande seyn würde, so mochte ich diese Veröffentlichung nicht noch länger hinausschieben. Möge mir deshalb Nachsicht zu Theil werden!

Digitized by Google

stalle Kieselerde und der verdrängte Dolomit Magnesia enthielt, ist dabei, wie aus der Menge der übrigen Pseudomorphosen, deren Resultat Speckstein ist, hervorgeht, nicht wesentlich.

Es mufs durchaus angenommen werden, dafs sowohl Quarz, als Magnesia in Wasser löslich sey, wenn auch nur in geringem Maafse. Bischof sagt über die *Magnesia*[1]: „Es giebt keinen andern Bestandtheil des Mineralreichs, der bei den Umwandlungen der Fossilien eine so ausgebreitete Rolle spielt, als diese Erde. .. Ohne Rücksicht auf irgend eine Ansicht über die Entstehung dieser Umwandlungen zu nehmen, mufs jeder, der diesen Verhältnissen seine Aufmerksamkeit schenkt, zu dem Schlusse kommen, dafs die Magnesia diejenige Erde ist, welche am meisten ihren Ort wechselt. Gewinnen wir aber die volle Ueberzeugung, dafs, mit Ausnahme der vulkanischen Wirkungen, alle übrigen Ortsveränderungen im Mineralreiche, und ganz ausschliefslich (?) die Pseudomorphosen auf nassem Wege von statten gegangen sind und noch gehen: so mufs in den Gewässern die Magnesia einer der frequentesten Bestandtheile seyn".

Wenn man die grofsartigen Resultate der Verwitterung betrachtet, wie sie an den Silicaten der vulkanischen Gesteine vorliegen, so ist die Frage nach dem Verbleiben der aufgelösten Substanzen eine vollkommen gerechtfertigte. Auf diese Frage giebt es keine genügendere Antwort, als z. B. das Speckstеinlager von Göpfersgrün. Ohne diese Antwort würde jene Frage ungelöst bleiben. Ueberhaupt wird die Chemie bei Betrachtung solcher Verhältnisse von der Annahme absoluter Unlöslichkeit immer mehr zurückkommen müssen[2]. Freilich ist die Löslichkeit oft eine sehr ge-

1) Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie Bd. I. S. 789.

2) Wenn die Geologie erst wahrhaft zur Wissenschaft geworden ist, seitdem sie die Grundsätze der Chemie nicht mehr geringschätzt, sondern an dem Maafsstabe dieser Wissenschaft die Resultate ihrer Forschung prüft, so wird umgekehrt auch die Chemie dabei gewinnen, wenn sie den Resultaten der geologischen Erfahrungen, welche für das Experiment

Digitized by Google

ringe, aber sowohl die Massen der verwitterten Gesteine, deren Bestandtheile für die gewöhnliche chemische Einwirkung ebenfalls für unlöslich gelten, als andrerseits die häufigen Absätze von Verwitterungsprodukten weisen uns auf einen Vorgang hin, der seit Jahrtausenden, ja seit Millionen von Jahren angedauert haben mufs. Bischof[1]) berechnet, dafs unter den gewöhnlichen Verhältnissen eine der Umwandlung in Speckstein fähige Schicht von 1 Fufs Höhe zu dieser Umwandlung 47619 Jahre brauchen würde. Diefs gäbe für das Göpfersgrüner Specksteinlager, soweit dasselbe bis jetzt bekannt ist, eine Andauer von mehr als 2 Millionen Jahren; doch sind die Bedingungen dort jedenfalls günstiger. Der Umwandlungsprocefs kann als noch fortdauernd angenommen werden, da die Bedingungen dazu gegeben sind.

Während der langen Dauer jenes Absatzes müssen übri-

im Laboratorium meist zu grofsartig sind, ihre vollste Theilnahme widmet. Als eine herrliche Frucht, welche aus solchem Ineinandergreifen beider Wissenschaften erwachsen ist, mufs Bischofs ausgezeichnetes Werk: Lehrbuch der chem. und physikal. Geologie, Bonn 1847, bezeichnet werden.

1) Bd. I. S. 795. „Löset Wasser 0,00002 seines Gewichts kieselsaure Magnesia auf, ist das specifische Gewicht des Talks 2,7: so ist das Volumen des letzteren 0,000007 von dem des Wassers, wenn jenes Silicat sich als Talk aus demselben abscheidet. Gehen auf einer gewissen Fläche jährlich 3 Fufs Meteorwasser nieder, dringt alles dieses Wasser in das Gestein, löst es aus demselben jene Menge kieselsaure Magnesia auf, und setzt es dieselbe irgendwo wieder ab, so bildet dieser Absatz im Jahre eine Schicht von 3 . 0,000007 = 0,000021 Fufs Höhe, mithin in 47619 Jahren eine Schicht von 1 Fufs Höhe. Innerhalb dieses Zeitraums könnte demnach irgend eine Gesteinsschicht von dieser Mächtigkeit, welche einer Umwandlung in Talk oder Speckstein fähig wäre, pseudomorphosirt, oder mit andern Worten fortgeführt werden, während an ihre Stelle eine aus diesen Fossilien bestehende Schicht von ähnlicher Mächtigkeit treten würde. Befindet sich eine solche, zur Umwandlung in Talk oder Speckstein fähige, Gesteinsschicht in einer Mulde, in welcher bedeutend gröfsere Wassermassen eindringen, so steigert sich der Effekt. Hält ein solcher Umwandlungsprocefs Millionen Jahre lang an, so können wir Umwandlungen von Gesteinen, etwa in Serpentin, von Hunderten von Fufsen Mächtigkeit, ohne Schwierigkeit begreifen".

Digitized by Google

gens die Gewässer ihren mineralischen Gehalt an verschiedenen Punkten jenes Reviers in verschiedenen Perioden mehrfach geändert haben. Brachten sie vorherrschend Kieselerde, so entstanden in den Klüften der Dolomite etc. die Quarzdrusen; enthielten sie Magnesiasilikat, so wurde Speckstein gebildet. Der nachweislich mehrfach eingetretene Fall, dafs ein und dasselbe Gestein plötzlich oder allmälig einer andern Durchwässerung ausgesetzt wurde, mufste entweder dadurch eintreten, dafs die Gewässer, welche es bisher durchdrangen, ein vorhandenes Gestein, welches bisher die Quelle ihres mineralischen Gehalts war, vollständig zersetzt hatten und dafs nun ein anderes an die Reihe kam, oder auch dadurch, dafs in Folge irgend einer Hebung oder Senkung der Lauf der Gewässer geändert wurde. Denn die Specksteinbildung kann bis in sehr frühe Perioden der Bildung der Erdoberfläche hinaufreichen. Alle diese Processe mufsten sehr allmälig vor sich gehen und Jahrtausende lang anhalten.

Indem ich nun zu einer specielleren Erklärung der einzelnen Formen übergehe, welche mir vom Göpfersgrüner Speckstein bekannt sind, werde ich auf das Vorhergehende mitunter zurückkommen müssen, und Manches wird seine Begründung finden, was jetzt als blofse Behauptung dasteht.

Zunächst sind es *die traubigen und knolligen Formen*, welche einer besonderen Beachtung verdienen, da sie über den Verlauf der Specksteinbildung und die Entstehung der Ausfüllungsmasse Aufschlufs geben.

Die Afterkrystalle nach Quarz und Bitterspath findet man nämlich niemals freistehend, sondern stets in eine dichte Specksteinmasse von derselben Beschaffenheit eingeschlossen. Wo die Krystalle in engen Spalten und Gängen von beiden Seiten angeschossen waren, da füllt die dazwischen liegende Specksteinmasse den ganzen Gang aus; wo dagegen einzelne Krystalle frei in einen hinreichend grofsen Raum ragten, da bildet der sie umgebende Speckstein nierenförmige oder traubige Massen.

Digitized by Google

Auf der Taf. II. habe ich diese Verhältnisse durch Zeichnung einiger instructiven Specksteinformen zu veranschaulichen gesucht.

Fig. 1. Taf. II. stellt eine solche nierenförmige Specksteinbildung, welche sich in meinem Besitz befindet, dar. Die Knolle ist durchschnitten; im Inneren derselben sieht man sehr deutlich den früheren Quarzkrystall, um welchen sich der Speckstein ansetzte. Eine etwas dunkler (bräunlich) gefärbte Schicht in der Mitte der darüber gelagerten Masse beweist die concentrische Ablagerung derselben.

Fig. 2. (ebenfalls aus meiner Sammlung) ist ein ganz ähnliches Stück. Durch einen glücklichen Schlag ist die Spitze eines Quarzkrystalles, welcher sich ebenfalls in der Mitte einer solchen Niere befindet, bloſsgelegt. Daneben ist der abgeschlagene Deckel *B* abgebildet.

Fig. 3. ist nach einem sehr instructiven Stücke des hiesigen Königl. Mineralien-Kabinets gezeichnet. Auf zwei auf einander senkrecht stehende Flächen eines Drusenraums hat sich der Speckstein nierenförmig abgesetzt. Die dem Beschauer zugekehrte untere Fläche war mit Bitterspathkrystallen bewachsen, welche namentlich an der unteren und rechten Seite, wo die nierenförmige Aufbildung abgeschlagen ist, gut zu erkennen sind. Auf der rechten Seite sieht man bei *a* einen ziemlich groſsen Bitterspathkrystall, welcher an der hervorragenden Seitenecke die Fläche des zweifach spitzeren Rhomboëders zeigt. — An der oberen, darauf senkrechten Seite der Krystalldruse waren dünne Quarzkrystalle angeschossen; man sieht sehr deutlich, besonders an der bogigen Grenze (*xz*) der Umgebung der Quarzkrystalle, daſs immer um diese die Specksteinmasse sich concentrisch angelegt hat. Auch ist es klar, daſs bei fernerer Aufbildung der ganze innere Drusenraum mit Speckstein ausgefüllt worden wäre. Die Fig. 1 — 3 abgebildeten Stücke bestehen ganz aus reinem Speckstein.

Blum meint [1]), daſs die Ausfüllungen in gewissen Fällen von Kieselerde herrühren, welche bei der Umwandlung

1) S. 120.

Digitized by Google

des Quarzes zu Speckstein frei geworden sey und sich bei ihrem Austritt aus den Krystallen mit Bittererde zu Speckstein verbunden habe, so dafs die Krystalle mit einer gleichen Masse umgeben worden seyen. Die nierenförmigen Specksteinmassen, welche von der Ausfüllungsmasse zwischen den Krystallen offenbar nicht getrennt werden dürfen, erklärt er für Pseudomorphosen von Chalcedon, indem die von der Magnesia ausgetriebene Kieselerde sich als Chalcedon nierenförmig angesetzt und erst *später* die Umänderung in Speckstein erlitten haben soll — ein Vorgang, den ich mir zu denken nicht im Stande bin, denn was sollte die Kieselerde, wenn sie aus den Quarzkrystallen ausgetreten wäre, gehindert haben, sich mit der Magnesia, welche doch, den Quarzkrystall umändernd, fortwährend zuströmen mufste, *sogleich* zu Speckstein zu verbinden? — Doch beide Ansichten haben, wie wir sehen werden, das Grundfalsche, dafs sie die Aufbildung der Masse zwischen und auf den Krystallen als eine *Folge* der Umänderung des Quarzes ansehen, während sie doch früher eintritt, als jene Umänderung; beide sind eben so unhaltbar, wie eine dritte [1]): es seyen die (Bitterspath-) Krystalle in einer anderen Mineralsubstanz, vielleicht in Quarz oder derbem Braunspath, eingewachsen gewesen, und beide hätten die gleiche Umwandlung erfahren.

Einige sehr schöne Handstücke des hies. Königl. Mineralien-Kabinets „Speckstein auf Dolomit von Thiersheim“ (in der Nähe von Göpfersgrün) beweisen, dafs diese traubigen Massen ursprünglich *als Speckstein* abgesetzt worden sind, und zwar *früher*, als die Krystalle pseudomorphosirt wurden, also nicht in Folge der Zersetzung derselben. Fig. 4. habe ich eins derselben zu zeichnen versucht. Auf einer Drusenfläche des Dolomits sind kleine gelbliche durchscheinende Bitterspath-Rhomboëder in grofser Menge zusammengehäuft, und viele kleine beerenförmige Specksteinmassen bis zur Gröfse einer Erbse haben sich auf den hervorragendsten Krystallen abgesetzt. Untersucht man das

1) S. 113.

In-

Digitized by Google

Innere einer solchen Kugel, so findet man in der Mitte allemal einen noch völlig unveränderten Bitterspathkrystall [1]), ein Beweis, dafs die Specksteinmasse nicht durch Zersetzung des Bitterspaths entstanden ist. Hiermit fällt die ganze Theorie Blums, und es wird zur evidenten Gewifsheit: *dafs der Speckstein von aufsen her als Magnesiasilicat zugeführt worden ist.*

Hätte der Absatz länger gedauert, so würden die jetzt noch kleinen Kugeln sich berührt und nach und nach eine nierenförmige Oberfläche gebildet haben, bis endlich der ganze Drusenraum mit dichtem Speckstein erfüllt worden wäre. Während dem hätte die Umwandlung des Dolomits in Speckstein auch begonnen, wäre von der Oberfläche der Bitterspathkrystalle aus nach innen fortgeschritten, und nach einer hinreichend langen Einwirkung hätten wir einen Speckstein vor uns, wie er das Lager von Göpfersgrün bildet.

Ehe die Umwandlung der Krystalle begann, hatte sich die aufgebildete traubige Masse vielleicht Jahrhunderte lang consolidirt, und die Umwandlung selbst schritt gewifs mit gröfster Allmäligkeit von Atom zu Atom fort; nur dadurch war es möglich, dafs die Formen der verdrängten Mineralien in dieser Schärfe und Vollkommenheit erhalten wurden. Auch würde jede andere Art der Pseudomorphosirung, durch Verlust oder Aufnahme oder Austausch von Bestandtheilen eine mehr oder minder bedeutende Zerstörung der Form zur Folge gehabt haben.

Um sich den Procefs der Umwandlung vorzustellen, mufs man sich die Gesteine nicht so undurchdringlich denken, wie es gewöhnlich geschieht. Auch in dem dichtesten Kör-

1) Auffallend ist es, dafs sich hier der Speckstein um einzelne Krystalle abgesetzt hat, anstatt, wie man vermuthen sollte, die ganze Fläche des Drusenraums gleichmäfsig zu überziehen. Allein wenn man bedenkt, dafs die Quantität des im Wasser gelösten Magnesiasilicats nur äufserst gering seyn konnte, und dafs sich dasselbe, wenn es die Wahl hatte, vermöge der Anziehung des Gleichartigen lieber auf Speckstein als auf Bitterspath absetzte, so begreift man leicht, dafs an denjenigen Stellen, wo sich die ersten Atome Magnesiasilicat absetzten, solche Anhäufungen von Speckstein entstehen mufsten, wie sie das abgebildete Stück zeigt.

Digitized by Google

per liegen die Atome nicht so eng an einander, dafs nicht gewisse Zwischenräume da wären, in welche Flüssigkeiten einzudringen vermöchten. Einen vollkommen dichten Körper giebt es nicht.

Dringt aber Wasser, welches kieselsaure Magnesia aufgelöst enthält, in Gesteine ein, welche der Umwandlung zu Speckstein fähig sind, so löst es dieselben auf und setzt seinen Gehalt an Magnesiasilicat an die Stelle des aufgelösten Atoms, während es die Lösung fortführt.

Alle Mineralien, in deren Form wir den Speckstein antreffen, so verschiedenartig sie auch zusammengesetzt sind, stimmen darin überein, dafs sie *schwer löslich* sind. (Die meisten gelten, wie Speckstein selbst, für unlöslich.) In der Form leichtlöslicher Mineralien findet man den Speckstein vielleicht deswegen nicht, weil die geringe Menge kieselsaurer Magnesia, welche in einer gewissen Quantität Wasser enthalten ist, den Raum eines leichter löslichen Minerals nicht ausfüllt, welches dieselbe Quantität Wasser auflöst. Die Pseudomorphosen des Specksteins nach Kalkspath machen hiervon, wie wir weiter unten sehen werden, nur scheinbar eine Ausnahme.

Ich komme jetzt, indem ich in der Beschreibung der wichtigsten Modificationen des Göpfersgrüner Specksteins fortfahre, zu den Ablagerungen von *Chalcedon*, welche man mitunter auf den traubigen und nierenförmigen Specksteinmassen findet. Das hiesige Königl. Mineralien-Kabinet besitzt vier Stücke, welche diefs Vorkommen sehr schön zeigen. Auf den zu Speckstein gewordenen Quarzkrystallen sitzt zunächst die gewöhnliche nierenförmige Specksteinmasse, und auf dieser ein Chalcedon, welcher in einigen Fällen lauter concave Flächen hat oder von allen Seiten her concave Eindrücke zeigt, ein Zeichen, dafs er in einer Höhlung sich bildete, welche rings von den convexen traubigen Formen des Specksteins umgeben war. Er ist offenbar eine spätere Bildung als die Specksteinnieren, auf denen er aufsitzt und welchen er seine Form verdankt. Oft findet man dicht unter der Oberfläche von Specksteinnie-

Digitized by Google

ren dünne concentrische Chalcedonschichten, dann wieder Speckstein. Doch diese Bildungen beweisen keineswegs, was Blum [1]) daraus folgert, dafs diefs die aus den umgeänderten Quarzkrystallen ausgeschiedene Kieselerde sey, und dafs dieser Bildungsweise überhaupt die Nierenform des Specksteins zugeschrieben werden müsse; sondern dafs die das Gestein durchdringenden Gewässer in verschiedenen Perioden diese oder jene Mineralsubstanz mitbrachten und absetzten, je nachdem sie vorher das eine oder andre Gestein zersetzend durchdrungen hatten. Dafs solche Kieselerdeabsätze späterhin eben so gut eine Umänderung in Speckstein erleiden können, wie es von den Quarzkrystallen feststeht, das ist damit gar nicht in Abrede gestellt.

Eine sehr gewöhnliche Erscheinung am Göpfersgrüner Speckstein sind *Dendriten*; sie sind gelbbraun bis schwarz, und finden sich gewöhnlich auf den Flächen der pseudomorphen Krystalle, welche fast stets einen dunkel gefärbten Ueberzug haben und sich alsdann aus der umgebenden Specksteinmasse sehr gut herausschlagen lassen. Die Substanz dieses Ueberzugs reagirt auf Eisen und Mangan, und ist jedenfalls dem Gehalt des Dolomits an kohlensaurem Eisen- und Mangan-Oxydul zuzuschreiben, welche sich bei der Zersetzung und Umwandlung in den feinen Spalten, namentlich auf den Krystallflächen, absetzten, höher oxydirten, Wasser aufnahmen, und als Eisen- und Manganoxyd-Hydrat niedergeschlagen wurden.

Die *Kalkspathformen*, deren ich oben erwähnte, machen in gewissen Beziehungen eine Ausnahme von allen übrigen Speckstein-Pseudomorphosen, und verdienen deshalb einer besondern Erwähnung. Es sind die gewöhnlichen Skalenoëder des Kalkspaths ($a : \frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a : c$), welche in Göpfersgrün seit einer Reihe von Jahren zwar nicht mehr gefunden worden sind, deren früheres Vorkommen jedoch in dortiger Gegend bekannt ist. Blum bezweifelt dasselbe [2])

1) S. 120.

2) S. 111. „Alle Krystalle, welche man beim Speckstein als von Kalkspath stammend anführt, möchten vom Bitterspath abstammen. . . Land-

Digitized by Google

mit Unrecht. Auf dem hiesigen Museum befinden sich zwei derartige Stufen, die gar keinen Zweifel zulassen; die Skalenoëder sind ziemlich grofs und mehrfach durch einander gewachsen. Die Oberfläche derselben ist rauh und drusig, während bei allen übrigen Speckstein-Pseudomorphosen die Form des ursprünglichen Fossils aufs vollkommenste, bis auf die feinste Streifung, erhalten ist. Ferner kann man sehr deutlich erkennen, dafs das Innere dieser Skalenoëder aus kleinen zusammengehäuften Rhomboëdern besteht, welche sich sogleich als die des Dolomits (Bitterspaths) ergeben, während die Speckstein-Pseudomorphosen nach Quarz und Bitterspath im Innern strukturlos erscheinen. Es bleibt hier gar nicht zweifelhaft, dafs diese Kalkspathformen als Pseudomorphosen zweiten Grades zu betrachten sind, indem der Kalk zuerst in Dolomit, und diese pseudomorphe Form später in Speckstein umgewandelt worden ist. Blum beschreibt in seinem Werke über die Pseudomorphosen etc. S. 51 — 56 mehrere Fälle von Pseudomorphosen von „Bitterspath nach Kalkspath", welche unter einander und mit unserem vorliegenden Falle sehr genau, und namentlich darin übereinstimmen, dafs das Aeufsere rauh und drusig erscheint, und dafs im Innern meist eine Anhäufung von kleinen Bitterspathkrystallen sich gebildet hat. Da der Speckstein nach allen Erfahrungen stets die Form des verdrängten Minerals aufs genaueste bewahrt, so läfst sich nichts Anderes annehmen, als dafs er diese Kalkspathformen schon aufsen drusig und innen aus Bitterspathkrystallen zusammengesetzt, d. h. in Bitterspath pseudomorphosirt, angetroffen habe.

Diese Doppel-Pseudomorphosen sind in doppelter Beziehung von grofsem Interesse. Einmal sehen wir an ihnen

grebe sagt, dafs die meisten Speckstein-Krystalle die Gestalt des Dodecaëders (Scalenoëders) hätten, eine Angabe, die wohl auf einem Irrthum beruht; ich mufs wenigstens gestehen, dafs mir dieselbe bis jetzt nicht vorgekommen ist etc. . . . Die chemischen Beziehungen, in welchen Bitterspath und Speckstein zu einander stehen, indem beide Talkerde als Bestandtheil ihrer Zusammensetzung aufzuweisen haben, läfst wohl auch bei weitem eher zu, jene rhomboëdrischen Formen als von ersterem stammend anzusehen".

Digitized by Google

den wesentlichen Unterschied zwischen einer Umwandlungs-Pseudomorphose durch Austausch der Bestandtheile, und einer Verdrängungs-Pseudomorphose. Die Umwandlung des Kalkspaths in Bitterspath gehört offenbar in die erste Kategorie: Wasser, welches kohlensaure Magnesia enthält, durchdringt den kohlensauren Kalk, löst ihn auf, und das Magnesiacarbonat verbindet sich (vermöge der grofsen Neigung der Magnesia zu Doppelsalzen) mit einem gleichen Theile des Kalkcarbonats zu Bitterspath (Dolomit). Bei einem solchen Vorgange mufs stets durch die Krystallisationskraft der entstehenden Verbindung eine gröfsere oder geringere Zerstörung der Form stattfinden; solche Pseudomorphosen werden immer eine etwas rauhe Oberfläche zeigen. Löst sich die verdrängte Substanz (hier der Kalk) leichter, als die hinzukommende (die kohlensaure Magnesia), so wird das entstehende Produkt locker und zerklüftet erscheinen; denn nicht aller kohlensaure Kalk, welchen das Wasser löst, geht die neue Verbindung ein, sondern nur ein gleicher Antheil, wie die im Wasser gelöste kohlensaure Magnesia. Ganz anders verhält es sich mit den Verdrängungs-Pseudomorphosen; hier wird die Form des verdrängten Fossils stets besser bewahrt werden, und zwar um so genauer, je langsamer der Prozefs vor sich geht, d. h. je geringer die Löslichkeit beider Substanzen ist.

Zugleich sind diese Pseudomorphosen in anderer Beziehung geologisch wichtig. Die ursprünglichen Kalkspath-Scalenoëder sind aller Wahrscheinlichkeit nach nirgend anders entstanden, als auf Spalten oder Klüften des Urkalks, schwerlich auf Dolomit; die Göpfersgrüner Gruben zeigen aber nirgends Kalkformen, sondern nur Dolomitformen. Wenn nun von den Kalkspath-Scalenoëdern angenommen werden mufs, dafs sie in Klüften von Kalk entstanden und später in Bitterspath verwandelt wurden, so möchte mit ziemlicher Gewifsheit anzunehmen seyn, dafs der Dolomit, welcher dort in Speckstein umgewandelt worden ist, ebenfalls vorher Urkalk gewesen seyn mag. Die übrigen zerklüfteten Dolomite aber, welche dort den Urkalk theil-

Digitized by Google

weis ersetzen, sind so übereinstimmend und zeigen mit dem Göpfersgrüner Speckstein so gleiche Formen, dafs man nothwendig eine gleiche Entstehung derselben annehmen mufs.

Zwar liegt die Frage über die Entstehung der Dolomite nicht unmittelbar in meiner Aufgabe, aber ich habe diesen Punkt hier nicht übergehen können. Die Kalkspathformen des Göpfersgrüner Specksteins scheinen mir hinlänglich zu beweisen, dafs der Dolomit, welcher die Form zu jenem Specksteinlager hergab, früher Kalk gewesen sey, und nimmt man diefs an, so mufs man es für die Dolomite des dortigen Reviers auch zugeben.

Es soll damit keineswegs gesagt seyn, dafs *alle* Dolomite aus Kalk entstanden seyen; noch weniger denke ich dabei an eine feurige Einwirkung, an Magnesia*dämpfe* u. dgl., sondern die Magnesia ist wohl eben so wie die Kieselerde und die kieselsaure Magnesia auf nassem Wege zum Kalk gelangt, und zwar wahrscheinlich als kohlensaure Magnesia.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

Wasser, welches Kohlensäure enthält, ist allein im Stande die grofsartigen Resultate zu liefern, welche wir in der Verwitterung einerseits und andererseits in den pseudomorphen Ablagerungen von Speckstein vor uns sehen.

Atmosphärisches Wasser wirkte zersetzend auf die vorhandenen Silicate und setzte die gelösten Substanzen, von denen hier nur Magnesia und Kieselsäure in Betracht kommen, an anderen Orten wieder ab.

Enthielt das Wasser kohlensaure Magnesia, so verwandelte es den Urkalk in Dolomit, enthielt es Kieselsäure, so bildeten sich in den vorhandenen Klüften und Spalten Quarzkrystalle; enthielt es kieselsaure Magnesia, so wurden die vorgefundenen Gesteine, wenn sie dieser Umwandlung fähig waren, zu Speckstein umgewandelt.

Ist diese Theorie richtig, so müssen wir annehmen, was bereits oben angeführt ist, dafs die Gewässer ihren mineralischen Gehalt in verschiedenen Perioden gewechselt ha-

Digitized by Google

ben, was auf mehrfache Weise geschehen konnte. Wollen wir diefs aber nicht zugeben, so möchten sich alle diese Bildungen erklären lassen, ohne dafs man eine wesentliche Aenderung des mineralischen Gehalts des Wassers annimmt, und zwar so:

Das atmosphärische Wasser löst kieselsaure Magnesia auf und durchdringt hierauf ein Kalklager. Der kohlensaure Kalk wird dadurch gelöst, und die vorherrschende Neigung der Magnesia zu Doppelverbindungen bewirkt, dafs sie ihre Verbindung mit der Kieselsäure aufgiebt und sich mit der im Wasser vorhandenen Kohlensäure verbindet, um als kohlensaure Magnesia mit dem gelösten kohlensauren Kalk die Doppelverbindung des Dolomits zu bilden. Die frei gewordene Kieselsäure setzt sich in den Drusenräumen des Dolomits, über deren Entstehen ich auf das früher Gesagte verweise, theils krystallinisch als Quarz, theils amorph, als Opal, ab. So lange die Lösung der kieselsauren Magnesia kohlensaure Kalkerde findet, welche zu Dolomit umgewandelt werden kann, so lange wird die Dolomit- und die Quarzbildung dauern. Ist diefs aber nicht mehr der Fall, so setzt das Wasser seinen Gehalt an kieselsaurer Magnesia, welche jetzt nicht mehr durch den kohlensauren Kalk zerlegt wird, als Speckstein zunächst traubenförmig zwischen den Krystallen der Drusenräume ab, und verwandelt endlich bei längerer Andauer beide Substanzen, wie oben weiter ausgeführt ist, in Speckstein. Nach dieser Theorie können alle drei Processe, die Umwandlung des Kalks in Dolomit, die Bildung der Quarzdrusen und die Umwandlung beider zu Speckstein in geringer Entfernung von einander zugleich stattgefunden haben und noch stattfinden.

Ich mag nicht entscheiden, ob eine dieser beiden Ansichten, und welche die richtige sey; auch möchte eine Entscheidung vor der Hand schwer zu geben seyn. Jedenfalls aber ist dieser Gegenstand von grofser Wichtigkeit, und bietet manche Gelegenheit zu wissenschaftlichen Forschungen dar.

Digitized by Google

Möchte durch diesen Aufsatz dieser oder jener Forscher veranlafst werden, den Thatsachen, auf welche ich mich berufe, selbst nachzuforschen, und meine Ansichten über die Entstehung jener Verhältnisse, wo es nöthig ist, zu berichtigen!

XII. *Ueber einige Verbindungen der Phosphorsäure, namentlich der Pyrophosphorsäure; von W. Baer.*

Bei der Analyse einer Pflanzenasche wurde ich aufmerksam auf das Verhalten der phosphorsauren Kalkerde gegen Essigsäure. Zuweilen löste sie sich darin vollständig auf, zuweilen blieb eine geringe Menge ungelöst. Es schien mir interessant die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens näher zu erforschen und zu diesem Ende stellte ich darüber eine eigene Untersuchung an, deren Resultate ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube.

Zuerst hat Mitscherlich in seiner Arbeit über die Asche der Hefe [1]) darauf aufmerksam gemacht, dafs die phosphorsaure Kalkerde zuweilen von der Essigsäure vollständig, zuweilen aber nur unvollständig aufgelöst werde. Er hat eine in Essigsäure unlösliche krystallisirte phosphorsaure Kalkerde dargestellt, so wie auch die Bereitungsart derselben angegeben, ohne aber die chemische Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Die Constitution der in Essigsäure unlöslichen phosphorsauren Kalkerde kann aber verschieden seyn. Einmal ist die Verbindung der Kalkerde mit der gewöhnlichen Phosphorsäure unter Umständen in Essigsäure schwer löslich, dann aber auch die pyrophosphorsaure Kalkerde. Die Zusammensetzung der ersteren giebt Heintz, ohne auf das mit derselben verbundene Wasser

1) Aus den Ber. d. Berl. Akademie im Jahrb. f. pr. Chemie. Bd. 36. S. 233.

Digitized by Google

Rücksicht zu nehmen, als $\dddot{P}\,\dot{C}a^2$ an [1]), wobei er auf meine hierauf näher eingehende Arbeit hinweiset.

Thut man zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine wäfsrige Auflösung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so aber, dafs letzteres nicht im Ueberschufs zugesetzt, sondern dafs die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit neutral reagirt und nicht alkalisch, so löst dieser sich mit der gröfsten Leichtigkeit beim Zusatz von Essigsäure wieder auf. Verfährt man umgekehrt; läfst man das phosphorsaure Natron vorwalten, so löst sich der hierdurch erhaltene Niederschlag zwar auch in Essigsäure auf, aber nach einiger Zeit schiefst daraus die phosphorsaure Kalkerde in Krystallen an, während die erstere Lösung, selbst nach Wochen, noch vollkommen klar war. Es wurde daher eine gröfsere Menge dieses krystallisirten Salzes dargestellt, um es der Analyse unterwerfen zu können. Die Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wurde stark mit Essigsäure versetzt und dann eine Auflösung von Chlorcalcium hinzugethan. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag wusch ich gehörig mit Wasser aus, bis salpetersaures Silberoxyd in der ablaufenden Flüssigkeit kein Chlor mehr anzeigte.

Die auf diese Art dargestellte phosphorsaure Kalkerde ist ein weifses, krystallinisches Salz, welches in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich ist. In Essigsäure ist es nicht ganz unlöslich, sondern nur schwerlöslich; ebenso auch in Wasser. Die in demselben enthaltene Phosphorsäure ist die dreibasische, denn löset man dieses Salz in Salpetersäure auf, so giebt die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wenn sie allmälig mit Ammoniak neutralisirt wird. Vor dem Löthrohr schmilzt dieses Salz kaum oder nur äufserst schwierig zu einem farblosen Glase. Von Borax wird es aufgelöst zu einem klaren Glase.

Um die chemische Zusammensetzung dieses Salzes zu ermitteln, stellte ich damit folgende Versuche an. Bei + 120° C. getrocknet gab es sein Krystallwasser nur sehr allmälig ab,

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 132.

Digitized by Google

daher wurde die Temperatur bis auf 150° C. gesteigert. 0,841 Grm., bei dieser Temperatur getrocknet, verloren beim Glühen noch 0,082 Grm. Wasser. Andere 1,936 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet waren, liefsen 1,431 Grm. feuerbeständigen Rückstand. Sie verloren also beim Glühen 0,505 Grm. Wasser, was 26,08 pCt. entspricht.

Diese 1,431 Grm. des wasserfreien Salzes wurden, in zwei Theile getheilt, der Analyse unterworfen. Die Auflösung der phosphorsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure wurde mit wenig Wasser versetzt und dann die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Die Phosphorsäure wurde aus dem Verlust berechnet. Diese beiden Versuche gaben folgende Zahlen:

I. Aus 0,8025 Grm., die gleich 1,0855 Grm. des wasserhaltigen Salzes sind, erhielt ich 0,8565 Grm. schwefelsaure Kalkerde, in denen 0,3527 Grm. Kalkerde enthalten sind, so dafs für Phosphorsäure 0,4498 Grm. bleiben.

II. 0,6165 Grm., die 0,834 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, gaben 0,6595 Grm. schwefelsaure Kalkerde, die gleich sind 0,2715 Grm. Kalkerde, so dafs für Phosphorsäure 0,345 Grm. übrig bleiben.

Die Rechnung ergiebt hieraus:

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet:	
Kalkerde	32,50	32,55	32,50	$2\dot{C}a.$
Phosphorsäure	41,44	41,37	41,39	$\ddot{\dot{P}}.$
Wasser	26,08	26,08	26,11	$5\dot{H}.$
	100,00	100,00	100,00	

Diefs giebt uns die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\}\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}.$$

Heintz[1]) war es gelungen eine Verbindung vom Chlorblei mit phosphorsaurem Bleioxyd auf nassem Wege künstlich darzustellen, die dem in der Natur vorkommenden Buntbleierz $Pb\,Cl + 3\,(\dot{P}b^3\ddot{\dot{P}})$ analog zusammengesetzt ist.

1) Diese Annalen Bd. 72. S. 137.

Digitized by Google

Diefs gab mir die Hoffnung vielleicht eine ähnliche dem Apatit Ca Cl + 3 (Ca $\dddot{P}$) analog zusammengesetzte Verbindung erhalten zu können. Zu dem Ende wurde die phosphorsaure Kalkerde so niedergeschlagen, dafs einmal Chlorcalcium im Ueberschufs vorhanden war, das andere Mal aber phosphorsaures Natron. Beide Niederschläge wurden so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in der abgelaufenen Flüssigkeit sich keine Spur von Chlor mehr zeigte; dann wurden sie in Salpetersäure aufgelöst und auf Chlor geprüft. Durch salpetersaures Silberoxyd entstand jedoch in beiden Fällen keine Trübung.

Meine Versuche hatten also ein ungünstiges Resultat ergeben, aber dessen ungeachtet glaube ich die Hoffnung, eine dem Apatit analoge Verbindung künstlich darstellen zu können, nicht aufgeben zu dürfen, vielmehr in der Natur des Apatits selbst einen Fingerzeig zur Darstellung desselben zu finden. Der Apatit kommt häufig als ein Gemengtheil der vulkanischen Gesteine vor, die durch Einwirkung der Hitze entstanden sind. So wäre es also nicht unwahrscheinlich, dafs es mir gelingen möchte, auf trocknem Wege bei Anwendung der Wärme eine dem Apatit analog zusammengesetzte Verbindung künstlich herzustellen, zumal da es bereits geglückt ist andere Gesteine der Art auf diesem Wege zu erhalten. Ob diese Voraussetzung richtig ist, darüber sollen spätere Versuche entscheiden.

Fällt man eine wäfsrige Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Chlorcalcium, so verschwindet der voluminöse Niederschlag zwar auch auf den Zusatz von Essigsäure, wenn auch bedeutend schwieriger, als bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, aber nach einiger Zeit scheidet sich die pyrophosphorsaure Kalkerde wieder in Krystallen aus der Auflösung ab, wie man denn auch gleich einen krystallinischen Niederschlag aus der essigsauren Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons erhält, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium hinzusetzt. Dieser Niederschlag löst sich noch schwieriger, als der vorige in mehr zugesetzter Essigsäure auf. Ich versuchte, ob die Auf-

Digitized by Google

löslichkeit der pyrophosphorsauren Kalkerde durch Wärme vermehrt werde, aber es stellte sich vielmehr das Gegentheil heraus. Während in der Kälte die in Essigsäure aufgelöste phosphorsaure Kalkerde sich nur allmälig in Krystallen und nur nach längerer Zeit ausschied, erfolgte es bei Anwendung von Wärme schneller, und in einem gröfseren Maafse. Diefs führt auch schon Mitscherlich in der oben citirten Abhandlung an [1]).

Es schien mir wünschenswerth, auch die Zusammensetzung der aus der Auflösung in Essigsäure sich in Krystallen abscheidenden pyrophosphorsauren Kalkerde näher zu untersuchen, weshalb ich sie mir auf folgende Art darstellte. Zu einer Auflösung von Chlorcalcium, die stark mit Essigsäure versetzt war, wurde eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron gethan. Der erhaltene Niederschlag wurde hinreichend ausgewaschen.

0,368 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,079 Grm. Wasser = 21,47 pCt. Das wasserfreie Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung längere Zeit hindurch erhitzt, damit die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werde [2]). Dann wurde die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol

1) Hiernach wäre die Angabe Liebigs, — Geigers Handbuch der Pharmazie Bd. I. S. 815 — dafs die Eigenschaft, frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde in Menge aufzulösen, nur der Milchsäure, nicht aber der Essigsäure zukäme, zu berichtigen. Wir haben aber oben gesehen, dafs frisch gefällte dreibasisch phosphorsaure Kalkerde mit der gröfsten Leichtigkeit von der Essigsäure aufgelöst wird, ohne aus der Auflösung unter den angegebenen Umständen wieder heraus zu krystallisiren. Ist sie bereits getrocknet, so wird sie nur sehr schwierig von der Essigsäure aufgenommen. Aber auch zweibasisch phosphorsaure Kalkerde löst sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Essigsäure; krystallisirt sie zum Theil auch wieder heraus, so bleibt doch eine nicht kleine Menge aufgelöst. Filtrirt man die Auflösung von den Krystallen ab, so erhält man durch Oxalsäure einen bedeutenden Niederschlag.

2) Als ich dieses niederschrieb, war die Arbeit von Weber, — diese Ann. Bd. 73. S. 137. — wonach auf diese Weise der Zweck nicht vollständig erreicht wird, noch nicht erschienen.

Digitized by Google

durch Erwärmen entfernt und hierauf die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

0,289 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,368 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,308 Grm. schwefelsaure Kalkerde = 0,1268 Grm. Kalk = 34,46 pCt., und 0,254 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,161 Grm. Phosphorsäure = 43,75 pCt.

Aus der folgenden Zusammenstellung der Resultate dieser Analyse ergiebt sich die Formel $\dot{Ca}^2 \ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}$.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kalkerde	34,46	34,29	$2\dot{Ca}$
Phorphorsäure	43,75	43,67	$\ddot{\dot{P}}$
Wasser	21,47	22,04	$4\dot{H}$
	99,68.	100,00.	

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde mit Chlorcalcium versetzt, so aber, dafs ersteres vorwaltete. Den äufseren Eigenschaften nach schien dieser Niederschlag von dem, welchen man erhält, wenn Chlorcalcium vorwaltet, verschieden zu seyn, weshalb die auf beide Arten erhaltenen Niederschläge näher untersucht wurden.

Der aus einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron bei Ueberschufs von Chlorcalcium erhaltene Niederschlag ist nicht krystallinisch. Er löst sich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf, in Wasser aber und pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich, nicht aber in Essigsäure, die selbst den getrockneten Niederschlag nicht unbedeutend auflöst.

Das Salz verlor über Schwefelsäure zu viel an Gewicht, als dafs dieser Verlust nur hätte hygroskopisches Wasser seyn können, daher wurde es bei + 120° C. getrocknet, wobei 1,8125 Grm. des Salzes 0,2685 Grm. Wasser verloren, was 14,81 pCt. ausmacht. Andere 0,561 Grm., die nicht getrocknet waren, erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,128 Grm., diefs giebt als Resultat 22,82 pCt. Wasser.

Digitized by Google

Bei der Analyse dieses Salzes wurde auf folgende Art verfahren. Das Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt, bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne eingedampft, um die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche umzuwandeln. Nachdem von Neuem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die phosphorsaure Kalkerde durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Essigsäure aufgelöst. Aber nicht immer gelingt es, die Pyrophosphorsäure vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure umzuwandeln, wenn das Erwärmen nicht lange genug fortgesetzt wird; es löst sich dann nicht alle durch Ammoniak gefällte phosphorsaure Kalkerde in Essigsäure. Um diefs zu vermeiden, mufs man die salzsaure Auflösung, bevor man Ammoniak hinzusetzt, sehr lange erhitzen. Sollte sich aber dessen ungeachtet der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag nicht vollständig in Essigsäure auflösen, so ist das Ungelöste abzufiltriren, gehörig auszuwaschen und nach dem Trocknen zu glühen. Diese Verbindung hat sich als aus $\dot{C}a\ ^{2}\dot{\dot{P}}$ bestehend erwiesen und nach dieser Formel ist sie auch in Rechnung zu bringen. Bei den beiden folgenden Analysen war es mir vollkommen gelungen, diesen Uebelstand zu beseitigen.

Die Kalkerde wurde darauf durch Oxalsäure gefällt und die oxalsaure Kalkerde auf die bekannte Art in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Phosphorsäure wurde dann, nach Zusatz von Ammoniak, durch schwefelsaure Talkerde gefällt, der Niederschlag hinreichend mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüfst, nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Zu der Analyse wurden die obigen 1,8125 Grm. verwendet, die bei + 120° C. getrocknet nur noch 1,544 Grm. betrugen. Diese Menge wurde in zwei Theile getheilt.

I. In 0,806 Grm., die 0,946 Grm. des nicht getrockneten Salzes entsprechen, fand ich 0,568 Grm. kohlensauren Kalk, in denen 0,318 Grm. Kalkerde enthalten sind und 0,6505 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,412 Grm.

Digitized by Google

Phosphorsäure entsprechen; so dafs für Wasser noch 0,076 Grm. bleiben.

II. Die andern 0,733 Grm., die gleich sind 0,8605 Grm. des nicht getrockneten Salzes, gaben mir 0,515 Grm. kohlensauren Kalk — hierin sind also 0,2884 Grm. Kalkerde — und 0,589 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, welche 0,373 Grm. Phosphorsäure liefern, so dafs für Wasser noch 0,0716 Grm. bleiben.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	Gefunden:			Berechnet:	
	I.	II.	III.		
Kalkerde	33,62	33,52		34,29	$2\dot{C}a$
Phosphorsäure	43,56	43,35		43,67	$\dddot{P}$
Wasser	22,83	23,13	22,82	22,04	$4\dot{H}$
	100,00	100,00		100,00.	

Die Bestimmungen des Wassers sind nicht so genau ausgefallen, wie man es fordern kann. Diese Differenz läfst sich aber aus Folgendem erklären: einmal konnte das hygroskopische Wasser durch Trocknen über Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, nicht entfernt werden, ohne dafs zugleich chemisch gebundenes Wasser verloren ging, und das Salz mufste also lufttrocken zu den Analysen angewendet werden. Dann aber war in dem Salze eine Spur einer organischen Substanz enthalten, denn beim Glühen schwärzte sich dasselbe. Aus beiden Gründen mufste die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfallen und diefs übte natürlicher Weise wieder einen Einflufs auf die Bestimmung der Kalkerde und der Phosphorsäure aus.

Beim Filtriren einer gröfseren Menge des Niederschlages, der aus einer Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bei Ueberschufs desselben durch Chlorcalcium erhalten war, war während der Nacht eine bedeutende Veränderung vorgegangen. Während am Abend vorher das Filtrum ganz voll war von einem voluminösen Niederschlag, fand ich

Digitized by Google

am folgenden Morgen nur eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages auf demselben. Die durchgelaufene Flüssigkeit, aus der sich auch wenige Krystalle niedergeschlagen hatten, reagirte noch alkalisch, während die Flüssigkeit, welche noch über einem Theil des nicht filtrirten Niederschlages stand, mit dem eben dieselbe Veränderung vorgegangen war, die alkalische Reaction verloren hatte und statt dessen neutral reagirte. Hierzu that ich nun den Niederschlag vom Filtrum, so wie die bereits durchgelaufene Flüssigkeit und setzte von Neuem eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hinzu, so dafs die Reaction wieder alkalisch war. Nach einiger Zeit verschwand die alkalische Reaction nochmals, und es mufste der Zusatz des pyrophosphorsauren Natrons mehrmals wiederholt werden, bis dieselbe beständig blieb.

In diese Verbindung mufste nothwendiger Weise Natron mit eingegangen seyn. Um diefs experimentell darzuthun, wurde ein qualitativer Versuch angestellt. Nachdem die Kalkerde auf oben angegebene Weise durch Oxalsäure entfernt war, wurde die Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd mit der nach den Versuchen von Heintz[1]) nöthigen Vorsicht niedergeschlagen, und das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak entfernt. Die nun filtrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen einen ziemlich bedeutenden Rückstand, der vor dem Löthrohr die Reaction des Natrons deutlich angab.

Diese Verbindung ist krystallinisch, löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. In Wasser und in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron ist sie unlöslich, nicht aber in Essigsäure. Dieses Salz verlor über Schwefelsäure kein Wasser. Aus drei Versuchen ergab sich als Mittel ein Wassergehalt von 21,87 pCt., denn 2,7515 Grm. verloren beim Glühen 0,601 Grm. = 21,84 pCt., 0,543 Grm. verloren 0,1185 Grm. = 21,82 pCt. und 0,688 Grm. verloren 0,151 Grm. = 21,95 pCt.

Durch

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 171.

Digitized by Google

Durch die Analyse wurden die Kalkerde und die Phosphorsäure auf die oben angegebene Weise bestimmt und dann das Natron aus dem Verlust berechnet.

In 0,543 Grm. des wasserhaltigen Salzes, das durch Glühen 0,1185 Grm. Wasser verloren hatte, wurden gefunden: 0,1775 Grm. kohlensaure Kalkerde, in denen 0,099 Grm. Kalkerde enthalten sind, und 0,3605 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2285 Grm. Phosphorsäure entsprechen; so dafs für Natron 0,097 Grm. bleiben.

Daraus läfst sich durch Rechnung folgende Zusammensetzung in 100 ableiten:

	Gefunden:	Berechnet:		Sauerstoffgehalt:
Kalkerde	18,23	16,84	$\dot{Ca}$	5,21
Natron	17,87	18,63	$\dot{Na}$	4,62
Phosphorsäure	42,08	42,89	$\ddot{P}$	24,08
Wasser	21,82	21,64	$4\dot{H}$	19,04
	100,00	100,00		

Auch hier genügen die für Kalkerde und Natron erhaltenen Resultate den strengen Anforderungen nicht. Für diese Abweichung der Resultate der Versuche von denen der Rechnung läfst sich wohl folgender Grund anführen. Bei der Umwandlung des Niederschlages in einen krystallinischen legen sich Krystalle um einzelne Theile desselben an, und verhindern so den Zutritt des phosphorsauren Natrons zu diesen oder erschweren ihn wenigstens. Damit die phosphorsaure Kalkerde ganz in diese Verbindung übergehe, ist wohl längere Zeit der Einwirkung des überschüssigen pyrophosphorsauren Natrons erforderlich; das Bleiben der alkalischen Reaction genügt nicht als Criterium für die vollständige Umwandlung des phosphorsauren Kalkes in das Doppelsalz. Aus dem oben Gesagten ist es leicht erklärlich, dafs die Menge des Kalkes ein wenig zu hoch und die des Natrons dafür geringer ausgefallen ist. Auch suchte ich die Menge des Natrons direkt zu bestimmen. Hierbei verfuhr ich, wie es beim qualitativen Versuche angegeben ist. Da ich durch ein Versehen nicht

Digitized by Google

erst die das Natron und kohlensaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit zur Trockne eindampfte, und das Ammoniak fortschaffte, sondern diese sogleich mit Schwefelsäure versetzte, und nun erst eindampfte, so war bei der Austreibung des schwefelsauren Ammoniaks ein Verlust nicht zu vermeiden. Ich erhielt hier nur 16,37 pCt. Natron.

Obgleich sich nach dem oben Gesagten die Differenzen in dieser Analyse leicht erklären lassen, so glaubte ich doch mich damit nicht begnügen zu können, sondern es auch durch einen Versuch zeigen zu müssen, dafs dem so sey. Daher wurde diese Verbindung von Neuem dargestellt, aber auf eine etwas veränderte Weise. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde nach und nach unter stetem Umrühren eine Auflösung von Chlorcalcium getröpfelt. Pyrophosphorsaures Natron war also stets in grofsem Ueberschufs vorhanden, so dafs sich nur das Doppelsalz bilden konnte, ohne dafs es einer langen Einwirkung bedurft hätte. Der krystallinische Niederschlag wurde heifs abfiltrirt und gehörig ausgewaschen.

1,212 Grm. verloren durch Glühen 0,2725 Grm. Wasser = 22,485 pCt.

I. 0,581 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,7495 Grm. des wasserhaltigen gaben 0,226 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1265 Grm. Kalk = 16,88 pCt.

II. In 0,320 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,4125 Grm. des wasserhaltigen Salzes gleich sind, fand ich 0,126 Grm. kohlensauren Kalk = 0,0705 Grm. Kalk = 17,09 pCt.; ferner erhielt ich 0,2755 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1753 Grm. Phosphorsäure = 42,49 pCt., so dafs für Natron 17,935 pCt. bleiben. Der besseren Uebersicht wegen stelle ich die Resultate dieser beiden Analysen noch einmal zusammen:

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:	
Kalkerde	16,88	17,09	16,84	$\dot{Ca}$
Natron		17,935	18,63	$\dot{Na}$
Phosphorsäure		42,49	42,89	$\dot{\dot{P}}$
Wasser		22,485	21,64	$4\dot{H}$
		100,00	100,00	

Digitized by Google

Jetzt, wo die Ergebnisse der Analyse vor uns liegen, läfst sich das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit beim Darstellen dieses Salzes sehr leicht erklären. Zuerst wird ein Atom $\dddot{P}\,\dot{N}a^2$ durch zwei Atome Ca Cl zersetzt; es bilden sich ein Atom $\dot{C}a^2\,\dddot{P}$ und zwei Atome Na Cl, daher die neutrale Reaction. Wird nun von Neuem pyrophosphorsaures Natron hinzugesetzt, so verbindet sich einfach ein Atom des letzteren mit einem Atom des in der Flüssigkeit vorhandenen pyrophosphorsauren Kalkes, und so lange nicht pyrophosphorsaures Natron in hinreichender Menge zugesetzt ist, wird, weil diese Verbindung von pyrophosphorsaurem Natron in Wasser nicht löslich ist, die alkalische Reaction immer wieder verschwinden.

Bis hierher war diese Arbeit nicht allein vollendet, sondern auch schon niedergeschrieben, als mir die Abhandlung von J. Persoz über pyrophosphorsaure Doppelsalze [1]) zu Gesicht kam. Durch diese wurde ich veranlafst, weitere Versuche zur Vervollständigung der vorstehenden Arbeit anzustellen.

Persoz hatte sich die Aufgabe gestellt, in pyrophosphorsaurem Natron auflösliche Doppelsalze darzustellen und die Niederschläge von Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia und Silber ganz unbeachtet gelassen, indem er wohl glaubte, dafs diese Niederschläge keine Doppelsalze seyen. Da ich nun aber im Laufe meiner früheren Untersuchungen ein unlösliches Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Kalk und pyrophosphorsaurem Natron erhalten hatte, so war wohl nichts gerechtfertigter, als anzunehmen, dafs die Niederschläge, welche durch Baryt, Strontian, Silber und eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hervorgebracht werden, und die Persoz nicht untersucht hat, ähnliche Verbindungen seyen.

Um diefs darzuthun, stellte ich mir diese Niederschläge auf folgende Art her. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde unter stetem Umrühren

1) Annal. der Chemie und Pharmazie Bd. 65. S. 163.

Digitized by Google

eine Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Strontian oder schwefelsaurer Magnesia gebracht, so aber, dafs die darüber stehende Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirte. Die erhaltenen Niederschläge waren nicht krystallinisch. Sie wurden abfiltrirt und hinreichend ausgewaschen. Hierbei zeigte sich aber der Uebelstand, dafs, nachdem die Auflösung des phosphorsauren Natrons abfiltrirt war und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wurde, das Wasser anfangs trübe durchlief, so lange bis das pyrophosphorsaure Natron ausgewaschen war. Dieſs zeigt an, dafs der Niederschlag wohl in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron, aber nicht in Wasser unlöslich oder unzersetzbar ist. Wenngleich diese Trübung mit der Zeit aufhörte, wenn die durchgelaufene pyrophosphorsaures Natron enthaltende Flüssigkeit entfernt worden war, so enthielt das Waschwasser doch immer noch Phosphorsäure, und es war demnach vorauszusehen, dafs keine bestimmte, nach einfachen Formeln zusammengesetzte, Verbindung hergestellt werden könne, wenn sie auch anfangs bestanden haben mag. Diese Voraussetzung wurde, wie wir später sehen werden, durch die Analysen vollkommen bestätigt.

Da ein ähnliches Verhalten bei der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vorkommt, so lag es nahe, auch hier, wie beim Auswaschen dieses Salzes, ammoniakhaltiges Wasser zum Auswaschen anzuwenden, um zu versuchen, ob dadurch diesem Uebelstande abgeholfen werden könnte. Dieser Versuch gelang nicht; die Trübung war viel bedeutender, als wenn blofses Wasser angewendet wurde. Alkohol konnte auch nicht zum Auswaschen benutzt werden, denn dadurch würde das zu entfernende pyrophosphorsaure Natron niedergeschlagen und das Salz verunreinigt worden seyn.

Sämmtliche Niederschläge zeigten vor dem Löthrohre die Reaction des Natrons an.

Das Barytsalz.

Der Niederschlag ist weifs, nicht krystallinisch. In pyrophosphorsaurem Natron ist er völlig unlöslich, nicht aber

Digitized by Google

in Wasser. Er löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, dafs die Pyrophosphorsäure als solche in den Verbindungen nicht bestimmt werden kann, sondern, dafs sie erst in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure übergeführt werden mufs. Weber hat in seiner oben bereits citirten Abhandlung gezeigt, dafs das längere Erwärmen einer Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes mit einer Säure nicht hinreichend ist, um alle Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umzuwandeln. Am vollständigsten gelingt diefs durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Hier erhält man die genauesten Resultate, leider aber nicht bei allen Verbindungen. So werden z. B. die pyrophosphorsauren Salze der alkalischen Erden nur theilweise dadurch zerlegt, nicht alle Phosphorsäure wird ihnen dadurch entzogen.

Die Salze, deren Analysen ich in dem Folgenden mittheilen will, durfte ich schon deswegen nicht auf diese Weise behandeln, weil sie Natron enthielten, dessen Menge auch bestimmt werden sollte. Ich verfuhr daher auf folgende Weise. Das Barytsalz wurde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche bald darauf mit Wasser verdünnt wurde, die schwefelsaure Baryterde wurde abfiltrirt und hinlänglich ausgewaschen. Darauf wurde die Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen, nachdem vorher das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, hierauf wieder mit Essigsäure angesäuert und dann mit einigen Tropfen einer Salmiakauflösung versetzt worden war. Das überschüssig zugesetzte Blei wurde durch mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak entfernt. Nun erst wurde filtrirt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst, das aufgelöste Blei durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt und dann filtrirt. Der in dem Filtrat enthaltene Alkohol und die Salpetersäure wurden durch vorsichtiges Abdampfen entfernt, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand geschmolzen. Dieser wurde nun in Wasser aufgelöst und die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

Digitized by Google

1,588 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,113 Grm. Wasser = 7,12 pCt. Das geglühte Salz wurde zu zwei Analysen verwendet.

I. 0,866 Grm. desselben, die 0,932 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, lieferten mir 0,816 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,5356 Grm. oder 57,47 pCt. Baryt; ferner 0,465 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2947 Grm. oder 31,62 pCt. Phosphorsäure und 0,074 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0323 Grm. oder 3,47 pCt. Natron.

II. 0,595 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,6405 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,562 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3688 Grm. oder 57,58 pCt. Baryt; ferner 0,316 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2003 Grm. oder 31,27 pCt. Phosphorsäure und 0,053 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0231 Grm. oder 3,61 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser beiden Analysen zusammen, so finden wir das Barytsalz zusammengesetzt in 100 aus:

	I.	II.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Baryt	57,47	57,58	6,03
Natron	3,47	3,61	0,91
Phosphorsäure	31,62	31,27	17,63
Wasser	7,12	7,12	6,33
	99,68	99,58	

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich hier zu dem der Säure annähernd wie 2 : 5, der des Natrons zu dem des Baryts wie 1 : 6 und der des Wassers zu dem des Baryts wie 1 : 1. Hiernach würde sich folgende sehr complicirte Formel dieses Salzes ergeben: $6(\dot{Ba}^2\,\ddot{\dot{P}}) + \dot{Na}^2\,\ddot{\dot{P}} + 6\dot{H}$.

Das Strontiansalz

ist nicht krystallinisch, ein weifses Pulver, löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. In Wasser ist es etwas löslich, aber nicht in pyrophosphorsaurem Natron.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim Barytsalz, nur dafs hier, da die schwefelsaure

Digitized by Google

Strontianerde etwas in Wasser löslich ist, beim Fällen derselben Alkohol angewendet wurde, der darauf durch Erwärmen aus dem Filtrat entfernt wurde.

I. 1,802 Grm. verloren beim Glühen 0,287 Grm. oder 15,93 pCt. Wasser.

II. 1,101 Grm. verloren dabei 0,177 Grm. oder 16,08 pCt. Wasser.

III. 1,2725 Grm. verloren 0,195 Grm. oder 15,32 pCt. Wasser, woraus sich ein Mittel von 15,78 pCt. ergiebt.

I. 1,143 Grm. des geglühten Salzes = 1,3573 Grm. des wasserhaltigen, lieferten mir 1,093 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,616 Grm. oder 45,38 pCt. Strontian.

II. 0,354 Grm. des wasserfreien Salzes, 0,4203 Grm. des wasserhaltigen entsprechend, gaben 0,336 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,1893 Grm. oder 45,04 pCt. Strontian; ferner 0,242 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1533 Grm. oder 36,47 pCt. Phosphorsäure entsprechen, und 0,029 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0126 Grm. oder 2,99 pCt. Natron.

III. 0,662 Grm. des geglühten Salzes = 0,786 Grm. des wasserhaltigen lieferten mir 0,630 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,355 Grm. oder 45,17 pCt. Strontian; ferner 0,444 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2813 Grm. oder 35,80 pCt. Phosphorsäure entsprechen und 0,043 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0188 Grm. oder 2,39 pCt. Natron.

IV. In 0,411 Grm. des geglühten Salzes, die 0,488 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, fand ich 0,389 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,2192 Grm. oder 44,92 pCt. Strontian; ferner 0,279 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1767 Grm. oder 36,23 pCt. Phosphorsäure entsprechen, so dafs für Natron 3,53 pCt. bleiben.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 zusammengesetzt aus

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Strontianerde	45,38	45,04	45,17	44,92	6,99
Natron		2,99	2,39	3,53	0,77
Phosphorsäure		36,47	35,80	36,23	20,29
Wasser		15,93	16,08	15,32	14,03
		100,43	99,44	100,00	

Die Formel dieses Salzes würde, wie die des vorigen, eine sehr complicirte Form annehmen, nämlich $9\dot{\ddot{P}}\,\dot{Sr}^2 + \dot{\ddot{P}}\,\dot{Na}^2 + 18\dot{H}$. Es ist deshalb wohl kaum zu bezweifeln, dafs es nicht eine reine Verbindung, sondern ein Gemenge ist.

Das Magnesiasalz.

Setzt man schwefelsaure Magnesia zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht anfänglich kein Niederschlag. Fährt man aber mit Zusatz desselben fort, so bildet sich endlich ein Niederschlag, obgleich die darüber stehende Flüssigkeit noch bedeutend alkalisch reagirt, mithin noch freies pyrophosphorsaures Natron vorhanden ist. Diesen Niederschlag zog ich mit in meine Untersuchungen hinein, so dafs ich das Verhalten aller einzelnen Glieder der ganzen Gruppe der alkalischen Erden gegen pyrophosphorsaures Natron untersucht habe. Der Niederschlag ist amorph, hat ein dem Thonerdehydrat ähnliches Ansehen, verhält sich auch wie dieses beim Trocknen, ist in Wasser ein wenig löslich, leicht aber in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, ebenso in pyrophosphorsaurem Natron. Vor dem Löthrohr gab sich die Natronreaction sehr deutlich zu erkennen.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche pyrophosphorsaures Magnesianatron aufgelöst enthält, trübt sich nach kurzer Zeit. Nach mehreren Wochen gesteht die Auflösung, so dafs sie das Ansehen von gelatinirter Kieselsäure hat. Aus dieser Auflösung kann man die Magnesia nicht unmittelbar durch Ammoniak fällen. Sie wird erst darin nachgewiesen, wenn die in derselben enthaltene Pyrophosphorsäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure theil-

Digitized by Google

weise in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure verwandelt worden ist. Auch Persoz hat gefunden [1]), dafs einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron die Eigenschaft, in ihr aufgelöste Oxyde zu maskiren, in einem bedeutenden Grade zukomme.

I. 0,845 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,102 Grm. Wasser = 12,07 pCt.; beim Glühen noch 0,215 Grm. = 13,61 pCt.; im Ganzen also 25,68 pCt. Wasser.

II. 0,6345 Grm. verloren beim Glühen 0,161 Grm. oder 25,37 pCt. Wasser.

III. 1,522 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,183 Grm. Wasser = 12,02 pCt. und beim Glühen noch 0,219 Grm. = 14,39 pCt., im Ganzen also 26,41 pCt. Wasser. Im Mittel ergiebt sich demnach ein Wassergehalt von 25,82 pCt.

Heintz hat angeführt [2]), dafs die pyrophosphorsaure Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werde. Um die Phosphorsäure und die Magnesia in dieser Verbindung zu bestimmen, wurden 0,845 Grm. des wasserhaltigen Salzes mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Natron über einem Spiritusgebläse geschmolzen. Darauf wurde die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen und die ungelöst zurückbleibende kohlensaure Magnesia durch Filtration getrennt. In der Auflösung wurde die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia niedergeschlagen. Ich erhielt hier 0,546 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,3459 Grm. oder 40,93 pCt. Phosphorsäure.

II. 0,6345 Grm. des wasserhaltigen Salzes wurden ebenfalls durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt. Hier erhielt ich 0,408 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2585 Grm. oder 40,74 pCt. Phosphorsäure entsprechen. Die auf dem Filtrum zurückbleibende kohlensaure Magnesia, wurde, da es fraglich war, ob alles Natron aus derselben ausgewaschen werden konnte, wieder in Chlor-

1) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 65. S. 167.

2) Diese Annalen Bd. 71. S. 113.

Digitized by Google

wasserstoffsäure gelöst, wobei ein deutliches Aufbrausen das Vorhandenseyn der Kohlensäure und somit auch des Natrons anzeigte, und aus dieser Auflösung die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Hier erhielt ich 0,383 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,140 Grm. oder 22,06 pCt. Magnesia entsprechen, so dafs für Natron 11,83 pCt. bleiben, da diefs Salz 25,37 Wasser durch Glühen verloren hatte.

Um nun aber auch den Gehalt an Natron direkt zu bestimmen, wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und eine Stunde hindurch digerirt, darauf wurde eine hinreichende Menge Wasser zugesetzt und nun durch Ammoniak die phosphorsaure Magnesia gefällt. Es liefs sich voraussetzen, dafs hier eine gröfsere Menge Phosphorsäure vorhanden seyn würde, als von der Magnesia aufgenommen werden konnte. Ein qualitativer Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Die überschüssige Phosphorsäure wurde, wie schon oben angegeben ist, durch salpetersaures Blei niedergeschlagen und hier bei der Bestimmung der Phosphorsäure und des Natrons, wie oben weiter angegeben worden ist, verfahren.

III. 0,681 Grm. des geglühten Salzes oder 0,918 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,552 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,202 Grm. oder 22,00 pCt. Talkerde und 0,350 Grm. oder 38,13 pCt. Phosphorsäure; ferner 0,047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0297 Grm. oder 3,23 pCt. Phosphorsäure, im Ganzen also 41,36 pCt. Dann erhielt ich 0,216 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0942 Grm. oder 10,26 pCt. Natron.

IV. 0,5399 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,7278 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, lieferten mir 0,439 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,1608 Grm. oder 22,09 pCt. Magnesia und 0,2782 Grm. oder 38,22 pCt. Phosphorsäure. Ferner erhielt ich 0,038 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,024 Grm. oder 3,30 pCt. Phosphorsäure, so dafs im Ganzen also 41,52 pCt. Phosphorsäure darin enthalten sind. Ferner erhielt ich 0,166 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0724 Grm. oder 9,90 pCt. Natron.

Digitized by Google

Die Zusammenstellung der Resultate der Analysen dieses Salzes ergiebt folgende Tafel:

	I.	II.	III,	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Magnesia		22,06	22,00	22,09	8,60
Natron		11,83	10,26	9,90	2,76
Phosphorsäure	40,93	40,74	41,36	41,52	23,07
Wasser	25,68	25,37	26,41	26,49	23,10
		100	100,03	100	

Die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen in diesem Salze beträgt mehr als zwei Fünftel des Sauerstoffgehalts der Säure. Es mufs daher in demselben entweder die Pyrophosphorsäure zum Theil in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt worden oder ein basischeres pyrophosphorsaures Salz darin enthalten seyn. Ersteres scheint nicht der Fall zu seyn, wenigstens ist es mir nicht gelungen, aus seiner Auflösung ein gelbes Silbersalz zu fällen.

Das Silbersalz

ist weifs, nicht krystallinisch, theilt die Eigenschaft der meisten übrigen Silberoxydsalze durch das Licht geschwärzt zu werden, ist in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron nicht ganz unlöslich. In dieser Lösung ist das Silberoxyd nicht zu entdecken, sondern nur dann erst, wenn diese Auflösung einige Zeit mit Salzsäure gekocht wird; dann entsteht jedoch nur eine Trübung. Das Auflösungsvermögen des pyrophosphorsauren Natrons für dieses Salz ist daher nur sehr gering. In Salpetersäure löst es sich leicht. Es schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen. Wird es geglüht, ohne dafs es schmilzt, so verändert es die Farbe in eine graubraune.

Da die Silbersalze leicht in der Hitze Sauerstoff abgeben, so trocknete ich dieses Salz bei 100° C. und analysirte es ohne zu glühen, indem ich den Rest des Wassergehalts durch den Verlust bestimmen wollte. Es stellte sich jedoch heraus, dafs kein Wasser mehr in demselben zurückbleibt.

Digitized by Google

I. 1,617 Grm. verloren 0,036 Grm. oder 2,23 pCt. Wasser.

II. Andere 1,570 Grm. verloren 0,026 Grm. = 1,66 pCt. Wasser.

Zur ferneren Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und aus dieser Auflösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure kochend gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure, wie oben angegeben ist, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt und bei ihrer Bestimmung so wie bei der des Natrons so verfahren, wie ich es weiter oben genau beschrieben habe.

I. 0,896 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes = 0,9164 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,7765 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,6278 Grm. oder 68,51 pCt. Silberoxyd. Ferner bekam ich 0,390 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,247 Grm. oder 26,95 pCt. Phosphorsäure, so dafs für Natron 2,68 pCt. bleiben.

II. In 0,673 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes, die gleich 0,6884 Grm. des wasserhaltigen sind, fand ich 0,581 Grm. Chlorsilber = 0,4697 Grm. oder 68,23 pCt. Silberoxyd.

III. 0,802 desselben (= 0,8155 Grm. des wasserhaltigen Salzes) lieferten 0,685 Grm. Chlorsilber = 0,5538 Grm. oder 67,91 pCt. Silberoxyd.

IV. 0,747 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes (= 0,7595 Grm. des wasserhaltigen) gaben 0,639 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,5166 Grm. oder 68,02 pCt. Silberoxyd, 0,317 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,2008 Grm. oder 26,45 pCt. Phosphorsäure und 0,0565 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0245 Grm. oder 3,25 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Silberoxyd	68,51	68,23	67,91	68,02	4,70
Natron	2,31			3,25	0,72
Phosphorsäure	26,95			26,45	14,97
Wasser	2,23			1,66	1,72
	100,00			99,38	

Für diese Verbindung läfst sich folgende Formel aufstellen: $6\dddot{P}\dot{A}g^2 + \dddot{P}\dot{N}a^2 + 4\dot{H}$.

Ueberblickt man sämmtliche Analysen der Doppelsalze, so findet man bei allen, mit alleiniger Ausnahme des Magnesiasalzes, dafs die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 2 : 5, dafs aber die Menge des Natrons, das Magnesia und das Kalksalz ausgenommen, in denselben zu gering ist, als dafs man annehmen könnte, die Niederschäge seyen einfache Verbindungen. Es geht vielmehr daraus hervor, dafs sie Mengungen von Doppelsalzen mit einfachen Salzen der Pyrophosphorsäure sind, wofür auch die Erscheinungen, welche man beim Auswaschen derselben beobachtet, hinlänglich sprechen. Ueber die Constitution des Magnesiasalzes müssen fernere Untersuchungen entscheiden.

Es thut mir leid, durch die jetzigen politischen Verhältnisse vielleicht auf längere Zeit aufser Stand gesetzt zu seyn, die Lücken, welche ich bereitwillig in dieser Arbeit anerkenne, auszufüllen.

Schliefslich fühle ich mich verpflichtet, dem Hrn. Dr. Heintz, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung diese Untersuchungen angestellt worden sind, meinen Dank zu sagen für die mir bei Ausführung derselben geleistete Hülfe.

Digitized by Google

XIII. *Notiz über phosphorsaures Manganoxydul; von W. Heintz.*

In meinem Aufsatze „über die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Manganoxydul“ [1]) habe ich aufgestellt, die Verbindungen dieser beiden Körper seyen sämmtlich noch nicht genauer untersucht worden. Dieſs ist jedoch ein Irrthum. Beim Nachforschen nach der Litteratur über diesen Gegenstand, ist durch einen Zufall gerade diejenige Arbeit von Rammelsberg über die phosphorsauren Salze [2]) meiner Aufmerksamkeit entgangen, welche die Analyse der einen der in der erwähnten Arbeit von mir beschriebenen Verbindungen enthält, und erst, als schon jener Aufsatz gedruckt war, habe ich diesen Irrthum bemerkt.

Deswegen beeile ich mich, hierdurch anzuerkennen, daſs Hr. Prof. Rammelsberg schon vor mir nachgewiesen hat, daſs die durch phosphorsaures Natron aus einem in Wasser gelösten Manganoxydulsalze gefällte Verbindung nicht die von Berzelius angegebene Zusammensetzung hat, sondern aus drei Atomen Manganoxydul, und einem Atom Phosphorsäure besteht. Auch hat derselbe schon gezeigt, was auch ich in meiner Arbeit erwähne, daſs dieses Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron nur unvollständig zersetzt werden kann.

Dagegen differiren unsere Angaben über den Wassergehalt dieses Salzes nicht unbedeutend. Nach Rammelsberg ist es nach der Formel $\dot{Mn}^3 \dddot{P} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Ich habe dafür die Formel $\dddot{P}\,\dot{Mn}^3 + 3\dot{H} + 4\dot{H}$ aufgestellt. Danach verliert das lufttrockene Salz bei 110° — 120° C. vier Atome, bei bis zum Glühen gesteigerter Hitze noch drei Atome Wasser.

1) Ann. Bd. 74. S. 449.

2) Ann. Bd. 68. S. 386.

Digitized by Google

Diese Abweichungen unserer Resultate veranlafsten mich, meine Versuche sowohl mit der schon früher untersuchten noch verräthigen Substanz, als auch mit neu dargestelltem Salz zu wiederholen.

I. 1,131 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° C. 0,1788 Grm. oder 15,81 pCt. Wasser, und beim Glühen noch 0,126 Grm. oder 11,14 pCt.

II. 1,019 Grm. verloren bei 110° C. 0,1555 Grm. oder 15,26 pCt. und durch Glühen noch 0,1155 Grm., d. h. 11,33 pCt. Wasser.

Die Rechnung verlangt nach der von mir aufgestellten Formel 14,94 pCt. und 11,20 pCt. Wasser.

Hr. Prof. Rammelsberg hat auf meine Bitte die Wasserbestimmung des von ihm dargestellten Salzes gleichfalls wiederholt, und mir die folgende Notiz zur Veröffentlichung zu übergeben die Freundlichkeit gehabt:

„Versprochenermafsen theile ich Ihnen ein paar Versuche mit $\dot{Mn}^3\,\ddot{\dot{P}}$ mit, die ich in Betreff des Wassergehaltes in diesen Tagen angestellt habe".

„Eine Probe des von der früheren Arbeit noch aufbewahrten Salzes verlor bei 100° 14,08 pCt., bei 200° noch 0,45 pCt., beim Glühen noch 10,62 pCt., zusammen also 26,15 pCt. (7 Atome = 26,14 pCt.). Das Salz hat also die von Ihnen angegebene Zusammensetzung. Ich habe damals in drei Versuchen 15—18 pCt. Wasser durch Glühen erhalten, ein Fehler kann dabei nicht stattgefunden haben; vielleicht sind die zur Analyse verwendeten Proben bei 100° C. getrocknet worden, was ich aber jetzt nicht finden kann; nur einmal ist in meinem Journal bemerkt, das Salz sey in der Ofenröhre getrocknet worden. Dann ist das Resultat allerdings erklärlich".

„Das Salz in verdünnter Salzsäure aufgelöst, fällt bei genauem Neutralisiren mit Ammoniak wieder ungeändert nieder. Eine Probe, lufttrocken, verlor beim Glühen 27 pCt., eine andere, die einige Stunden bei 100° C. getrocknet worden, verlor beim nachherigen Glühen 14,67 pCt."

Digitized by Google

XIV. *Neue Höhenmessungen in Peru.*

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 31. Juli d. J. legte Hr. Arago, von Seiten des Hrn. Pentland, eine Karte des Titicaca-Sees vor, begleitet von den Beobachtungen, die dieser wichtigen Arbeit zum Grunde liegen.

Es geht daraus hervor, dafs die früheren Angaben des Hrn. Pentland, sowohl die Messungen als die Berechnungen, mit sehr bedeutenden Fehlern behaftet sind.

Früher i. J. 1827 (Ann. Bd. XIII. S. 518) fand derselbe nämlich die Höhe des

Nevado de Sorata = 3941 Tois. = 7683 Met.
Nevado de Illimani = 3785 „ = 7379 „

welche letztere er später i. J. 1839 (Ann. Bd. 47. S. 224) auf

3732 Tois. = 7275 Met.

reducirte.

Jetzt nach den Berichtigungen findet er den

Nevado de Sorata = 3328 Tois. = 6488 Met.
Nevado de Illimani = 3312 Tois. = 6456 „

Bekanntlich ist der

Chimborasso = 3350 Tois. = 6530 Met.

mithin bleibt derselbe bisjetzt der höchste Berg der neuen Welt.

Die Oberfläche des Titicaca-Sees liegt 2008 Tois. oder 3915 Met. über dem Meeresspiegel. (*Compt. rend. T. 27. p.* 113.)

Digitized by Google

1848. ANNALEN No. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXV.

I. *Ueber das Gesetz, nach welchem der Magnetismus und Diamagnetismus von der Temperatur abhängig ist; von Plücker.*

1. Ich habe bereits in dem 5. Paragraphen meiner Abhandlung vom 1. Juni 1848 nachgewiesen, wie beide, sowohl der Magnetismus als auch der Diamagnetismus der Körper, bei zunehmender Temperatur abnehmen. In den Beobachtungen, die ich dort mitgetheilt habe, konnte die einer bestimmten magnetischen Anziehung oder diamagnetische Abstofsung entsprechende Temperatur gar nicht oder, wie im Falle des Quecksilbers, nur ungefähr angegeben werden. Seitdem bin ich, und zwar auf demjenigen Wege, der schon in der letzten Nummer der citirten Abhandlung bezeichnet worden ist, zu Maafsbestimmungen gelangt, die gestatten, durch continuirliche Curven anschaulich zu machen, wie die Intensität des Magnetismus und Diamagnetismus bei den verschiedenen Substanzen von der Temperatur abhängig ist. Die Curven für Nickel und Wismuth, die in dieser Hinsicht besonders charakteristisch sind, lassen ein allgemeines Gesetz, das sowohl für diamagnetische als für magnetische Substanzen gilt, durchblicken, und dieses Gesetz wird auch durch die Curven für Eisen, Eisenoxyd, Mangan-Oxyd-Oxydul und ein paar anderer Substanzen, die ich bisher genauer untersucht habe, unterstützt.

2. Zuerst mufs ich ein paar Worte über den angewandten Apparat und die Art, wie die Versuche angestellt worden sind, vorausschicken.

Die Wage, deren ich mich bediente, war eine Körner'sche, die ich so hatte vorrichten lassen, dafs sie um eine verticale Axe drehbar war. Der Wagbalken hatte die

Digitized by Google

Form eines Doppel-Kegels. Die Entfernung der Aufhängepunkte betrug 640^{mm}. In dem einen war an drei feinen, 300^{mm} langen Kupferdräthen ein messingener Ring aufgehängt, welcher die 42^{mm} im Durchmesser haltende halbkugelförmige Porzellanschale trug, die von den einander genäherten Halbankern abgezogen werden sollte. Für diese Halbanker nahm ich die gröfsern, die, wie in den vorhergegangenen Versuchen mit ihren runden Enden einander genähert und in der festen Entfernung von 6^{mm} durch ein dazwischen gebrachtes Messingstück gehalten wurden. Die Porzellanschale berührte dieselbe, beim Aufstehen, nur in zwei Punkten des obern Randes, wodurch zugleich einer merklichen Erwärmung der Halbanker durch die Schale vorgebeugt war. Drei messingene Bügel, die an den messingenen Ring angeschraubt waren, hielten ein vertical stehendes Thermometer, dessen Kugel in die Schale hineinreichte und von dem Boden derselben nur 2^{mm} bis 3^{mm} abstand. Das Thermometer, dessen Theilung auf einem an der Glasröhre befestigten dünnen Messingstreifen bis zum Siedpunkte des Quecksilbers ging, wurde gleichzeitig mit der Schale von den Halbankern abgezogen. Damit auch Wismuth untersucht werden könnte, war noch die Thermometerkugel von einer dünnen cylindrischen Hülle umgeben, in welche, um den Zwischenraum auszufüllen, einige Tropfen eines flüssigen Amalgams gebracht wurden. Auf diese Weise war das Thermometer gegen den Druck des geschmolzenen und dann wieder erstarrenden Metalls geschützt.

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Schale sammt dem Thermometer und angefüllt mit der zu prüfenden Substanz, entfernt von den beiden Polen, sorgfältig tarirt, und dann über die beiden Pole gebracht, wobei man, in Folge der Vorrichtung zum Drehen der Wage, sicher war, dafs die Schale immer in denselben beiden Punkten des obern Randes der Halbanker aufstand. Hierauf wurde derjenige Arm des Wagbalkens, an welchem die Schale hing, so weit gehoben, dafs unter dieselbe auf die Halbanker eine Wein-

Digitized by Google

geistlampe gestellt werden konnte. Nachdem auf diese Weise die angefüllte Schale erwärmt worden, wurde sie, nachdem der Magnetismus bereits im Electro-Magneten erregt worden war, auf die Halbanker herabgelassen, und das zum Abziehen nothwendige Gewicht, so wie auch gleichzeitig die durch das Thermometer angezeigte Temperatur, bestimmt. Diese Bestimmungen wurden, bis zum Erkalten der Schale fortwährend wiederholt, und während dieser Zeit blieb die Kette geschlossen. Damit bis zum ersten Abziehen der Schale nicht zu viel Zeit verloren ging, war es nothwendig das dazu erforderliche Gewicht annäherungsweise durch einen vorläufigen Versuch zu kennen, um die Wagschale am andern Arme des Wagbalkens im Voraus so belasten zu können, dafs nur noch ein kleines Gewicht hinzugelegt zu werden brauchte, um das Abziehen zu bewirken. Für dieses letzte Gewicht nehme ich in der Regel ein Schiffchen von Papier und gieſse in dasselbe aus einer engen Oeffnung feinen Sand. In dieser Weise kann man die Beobachtungen rasch auf einander folgen lassen, was namentlich bei der schnellen Abnahme der hohen Temperaturen unabläfsliche Bedingung ist.

Nach Beendigung jeder Bestimmungsreihe müssen wir, nach Entfernung der Schale von den Polen, sehen, ob und um wieviel das Gewicht der geprüften Substanz sich geändert habe; dann endlich die leere Schale tariren und ihre Anziehung durch Abziehen bestimmen.

3. Ein Hauptaugenmerk mufs bei den fraglichen Intensitäts-Bestimmungen darauf gerichtet sein, dafs der Magnetismus des Electro-Magneten, während der ganzen Dauer, dafs die Abziehungen vorgenommen werden, durchaus constant bleibe, was mit um so mehr Schwierigkeit verbunden ist, als eine gröfsere Anzahl von Trögen angewandt wird. Wenn wir, wie bei der Bestimmung des Magnetismus des Eisens und Nickels, nur einen einzigen Trog oder zwei Tröge nehmen, so ist, nachdem die Wirkung etwa eine Viertelstunde gedauert hat, während der folgenden Stunde der Magnetismus als vollkommen constant anzusehen. Es wurde na-

Digitized by Google

mentlich, um dieſs zu constatiren, die Schale mit gevulvertem Rotheisenstein gefüllt, und durch Gewichte, die später erst bestimmt wurden, von Zeit zu Zeit immer von Neuem wieder abgezogen. Der Magnetismus wurde durch den Strom eines einzigen Grove'schen Elementes, das mit frischer Salpetersäure und einer Mischung von 12 Theilen Wassers und einem Theile Schwefelsäure gefüllt war, hervorgerufen. Die Resultate der Beobachtung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der die Zeit von dem Momente des Schlieſsens des Stromes an gerechnet ist.

	Zeit der Beobachtung.	Anziehung in Grammen.
1.	2′ 20″	2,145
2.	4 30	2,145
3.	8 45	2,155
4.	13 32	2,175
5.	18 24	2,210
6.	23 34	2,185
7.	28 58	2,200
8.	34 28	2,195
9.	40 7	2,200
10.	45 20	2,260
11.	50 45	2,185
12.	55 34	2,175
13.	60 25	2,185
14.	75 30	2,275
15.	88 —	2,200
16.	103 —	2,200
17.	— —	2,150
18.	— —	2,150

Während der ersten Viertelstunde hat die Intensität des Magnetismus zugenommen. Schlieſsen wir hiernach die ersten vier Beobachtungen aus, und gröſserer Abweichungen wegen auch die 11. und 14., so gibt sich als arithmetisches Mittel aus den übrigen bis einschlieſslich der 16.

2,1935

wobei die Fehler sich folgendergestalt vertheilen:

+ 0,0165 — 0,0085 + 0,0065 + 0,0015 + 0,0065
— 0,0085 — 0,0185 + 0,0085 + 0,0065 + 0,0065,

und ganz innerhalb der Fehlergränzen der Gewichts-Bestimmung liegen. Bei der Art dieser Bestimmung (durch das

Digitized by Google

Aufgiefsen des feinen Sandes) können leicht auch *einzelne* gröfsere Fehler, wie diejenigen der beiden ausgeschlossenen Beobachtungen

$$+ 0{,}0665 \qquad + 0{,}0815$$

sich einmischen. Die 17. Gewichts-Bestimmung ist gemacht worden, nachdem der Strom unterbrochen und wieder geschlossen worden, die 18. nach einer zwiefachen Unterbrechung und Wiederschliefsung.

Ich werde in dem Nachstehenden nur diejenigen Resultate mittheilen, die durch mehrere unter verschiedenen Bedingungen angestellte Beobachtungen als übereinstimmend sich bewiesen haben: in dieser Uebereinstimmung erblicke ich einen indirecten Beweis für die Constanz der Kette.

4. *Eisen.* In der Absicht, durch Anwendung einer geringern Masse die Anziehung zu vermindern, wählte ich ein dünnes Eisenblech, das in seiner Mitte eine runde Oeffnung hatte, um das Thermometer durchzulassen. Ich brachte es so in die zuvor theilweise mit Sand angefüllte Porzellanschale mit dem Thermometer, dafs es, den Sand festdrückend, auf die Wände der Schale sich auflegte. Auf das Eisenblech wurde wiederum Sand geschüttet und festgedrückt, so dafs dasselbe in horizontaler Lage ziemlich in der Mitte der Schale sich befand und ganz von Sand umgeben war. Hierauf wurde das Ganze in der oben angezeigten Weise bis in die Nähe des Siedepunktes erwärmt und dann, während der Erkaltung, öfter die magnetische Anziehung bestimmt. Der Magnetismus wurde durch zwei Grove'sche Tröge erregt. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
330° C	96gr.,095
307	97 ,130
271	98 ,450
243 ,75	99 ,360
207 ,5	100 ,688
159	101 ,995
133 ,75	102 ,630

Digitized by Google

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
125	102gr.,865
108,75	103 ,240
92,5	103 ,430
75	103 ,720
57,5	103 ,875
45,5	104 ,050
39	104 ,125

Die Anziehung der Schale mit Sand gefüllt, aber ohne das Eisenblech, war, indem sich der Magnetismus der Schale mit dem Diamagnetismus des Sandes compensirte, so gering, dafs sie ganz vernachlässigt werden kann.

Die vorstehenden Resultate lassen sich recht gut durch die Curve I, Taf. III darstellen: den einzelnen Beobachtungen entsprechen die stärker markirten Punkte.

5. *Nickel.* Das mir zu Gebote stehende Nickel war in Pulverform und nicht ganz frei von Eisen. Ich brachte es zwischen zwei runde in der Mitte durchbohrte Glimmer-Blättchen und diese an die Stelle des Eisenbleches in die Porzellanschale, rings umher von Sand umgeben. Auch hier wurden zwei Grove'sche Tröge zur Erregung des Magnetismus in Thätigkeit gesetzt. Da aber der Magnetismus des Nickels in hoher Temperatur so rasch mit der Abnahme derselben an Intensität zunimmt, so konnte das frühere Verfahren hier nicht angewandt werden, weil der Sand nicht so rasch zugegossen werden konnte, als während des Erkaltens die magnetische Anziehung zunahm. Es wurden daher bestimmte Gewichte zum Abziehen in die Wagschale gelegt und die Temperatur bestimmt, bei welcher diese anfingen durch die Anziehung des Nickels getragen zu werden. Ein vorläufiger Versuch setzte mich in den Stand, diese Gewichte schicklich zu wählen. Die neue Bestimmungsweise weicht in den Resultaten, die geringer sind, von der frühern etwas ab: sie wurde daher auch consequent für die niederen Temperaturen durchgeführt.

Digitized by Google

Erste vorläufige Versuchsreihe.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
340° C	2 gr.
323 ,75	3
310	5
296 ,25	8
283 ,75	18
268 ,75	30
247 ,5	40
232 ,5	46

Zweite Versuchsreihe.

331°,25	2 gr.,5
315	4
305	5
296 ,25	8
281	18
267 ,5	30
250	40
233 ,75	46
222 ,5	50
198 ,75	55
187 ,5	57
172 ,5	59
155	61
140	63
127 ,5	64
117 ,5	65
106 ,25	66
93 ,75	67
80	68
65	69
48 ,75	70
32 ,5	71

Die Resultate dieser beiden Versuchsreihen, die unmittelbar nach einander angestellt wurden, stimmen recht gut mit einander; die der zweiten Reihe sind in Fig. II, Taf. III graphisch dargestellt.

6. *Eisenoxyd.* Dasselbe war in den Laboratorien bereitet. Ungefähr 16 Gramm desselben wurden, fein gepulvert, in die Schale gebracht und gleichmäfsig zusammengedrückt. Sechs Tröge wurden in Thätigkeit gesetzt.

Digitized by Google

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
264° C	59gr.,420
230	62 ,665
206	64 ,785
190	65 ,825
162	67 ,875
150	68 ,935
130	70 ,215
118	70 ,985
102 ,5	71 ,975
90 ,5	72 ,755
81	73 ,250
70 ,5	73 ,590
61	74 ,335
46 ,75	74 ,985

Figur III, Taf. III giebt die entsprechende Curve.

7. *Mangan-Oxyd-Oxydul.* Ungefähr 16 Gramm desselben wurden, wie in der vorigen Nummer das Eisenoxyd, dem Versuche unterworfen.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
175°,5 C	7gr.,610
142 ,5	8 ,010
125 ,5	8 ,345
103 ,5	8 ,665
93 ,5	8 ,820
77 ,5	8 ,975
65 ,5	9 ,110
61	9 ,305
55	9 ,215
48 ,5	9 ,355
44	9 ,435
39	9 ,445
34 ,5	9 ,550
27	9 ,590

Figur IV, Taf. III ist die entsprechende Curve.

In dieser und der vorhergehenden Nummer ist die Anziehung der leeren von der Anziehung der gefüllten Schale abgezogen worden.

8. *Wismuth.* Der Magnetismus wurde durch zehn Tröge hervorgerufen. Da die Schale in ihrer Fassung und mit dem Thermometer nicht so stark magnetisch angezogen als das darin gebrachte Wismuth diamagnetisch abgestofsen

Digitized by Google

wurde, so befestigte ich, um die Anziehung zu verstärken, oben am Arme der Wage mit Wachs einen Eisenstab, wonach die Anziehung der leeren Schale

2gr.,675

betrug und diese Anziehung änderte sich nicht durch die Erwärmung derselben. Die Schale wurde mit Wismuth gefüllt, und dieses über einer Alkohol-Lampe geschmolzen, wonach es, die Hülse des Thermometers umgebend, mit einer Oxydschicht bedckt war. Dann wurde die Schale wiederum tarirt, das Wismuth von Neuem geschmolzen, und in rascher Aufeinanderfolge die Gewichte bestimmt, die bei der allmähligen Erkaltung zum Abziehen der Schale erforderlich waren. Während des Erstarrens des Wismuths stieg die Temperatur sehr langsam und die Anziehung nahm rasch ab. Wenn Gewichte, in schicklicher Abstufung immer kleiner genommen, in die Wagschale gelegt wurden, zog sich, nach kurzem Warten, die Porzellan-Schale mit dem Wismuth von selbst ab. Nach dem Versuche ergab sich keine Gewichts-Aenderung des Wismuths.

Erste Versuchsreihe.

Temperatur.	Anziehung der Schale.	Diamagn. Abstofsung.
251°,25 C.	2gr.,420	0gr.,255
250	2 ,235	0 ,440
248 ,75	2 ,030	0 ,645
246 ,25	1 ,900	0 ,775
231 ,25	1 ,785	0 ,890
191 ,25	1 ,712	0 ,963
Zweite Versuchsreihe.		
311°,56	2gr.,620	0gr.,055
255	2 ,620	0 ,055
251 ,25	2 ,300	0 ,375
250	2 ,000	0 ,675
247 ,5	1 ,875	0 ,800
242 ,5	1 ,820	0 ,855
221 ,25	1 ,735	0 ,940
176 ,25	1 ,700	0 ,975
148 ,75	1 ,680	0 ,995

Diese zweite Versuchsreihe ist durch die Curve V, Taf. III graphisch dargestellt. Die diamagnetischen Intensitäten sind als negative Ordinaten construirt. Dieselbe Versuchsreihe

Digitized by Google

stellt die Curve VI dar, indem für diese Ordinaten die Einheit zwanzigmal gröfser genommen worden ist.

Bei den vorstehenden Versuchen entfernte sich in den niedern Temperaturen die Schale von den Halbankern nur wenig, wodurch die genaue Bestimmung des Momentes des Abziehens mit Schwierigkeiten verbunden war [1]). Ich stellte daher noch zwei andere Versuchsreihen an, wobei ich die Anziehung der leeren Porzellanschale dadurch auf ungefähr $16^{gr.}$ brachte, dafs ich an der Scale des Thermometers einen Schieber anbrachte, der einen kleinen Eisenstab hielt. Nur ist hiermit der gröfsere Uebelstand verbunden, dafs eine Aenderung in der Kraft des Elektromagneten in der Anziehung der Schale eine Aenderung hervorbringt, die nur bei Weitem zum kleinsten Theile auf die diamagnetische Abstofsung des Wismuths kommt. Es ergaben sich indefs auch hier, namentlich in der Nähe der raschen Zunahme des Diamagnetismus, ganz dem Frühern entsprechende Curven.

9. Es ist klar, dafs für dieselbe Substanz die bezügliche Curve in demselben Verhältnisse rascher ansteigt oder herabsinkt, als die Intensität des Magnetismus oder Diamagnetismus gröfser ist, also je nachdem der Elektromagnet stärker erregt, eine gröfsere Masse der Substanz genommen und diese den beiden Halbankern näher gebracht wird. Um demnach die Curven I bis V für die verschiedenen untersuchten Substanzen unter einander vergleichen zu können, mufsten wir bei der Construction ihrer Ordinaten überall dieselbe Einheit der Anziehung zu Grunde legen. Für jede einzelne Substanz können wir für eine stärkere Anziehung die entsprechende Curve sogleich construiren, indem wir die Ordinaten der Anziehung proportional wachsen lassen. Doch bleiben hierbei allerdings noch diejenigen merkwürdigen Verhältnisse zu berücksichtigen, die ich im 4. Paragraphen meiner Abhandlung vom 1. Juni 1848 mitgetheilt habe, deren Gesetze aber nur unvollkommen festgestellt sind.

1) Vergl. hierüber § 4 der oben angeführten Abhandl. Ann. Bd. 74, S. 323.

Digitized by Google

10. Werfen wir einen Blick auf die verschiedenen Curven I bis V, so tritt uns die Curve für *Nickel* als muthmafslicher Typus für alle übrigen entgegen. Diese Curve hat, höhern Temperaturen entsprechend, die Abscissen-Axe zur Asymptote, der sie sich in einer solchen Weise nähert, die entschieden gegen ein späteres Durchschneiden spricht, wonach in Gemäfsheit der Ansicht des Herrn Faraday, bei steigender Temperatur, an einen Uebergang von Magnetismus in Diamagnetismus nicht zu denken ist. Ob bei höheren Temperaturen gar kein Magnetismus vorhanden sey oder ob derselbe bis auf ein verschwindendes Minimum allmählig, immer langsamer, abnehme, lasse ich als eine Frage, worüber zuletzt nur aus theoretischem Gesichtspunkte entschieden werden kann, dahingestellt seyn. Bei 350° C. setzt Herr Pouillet das Verschwinden des Magnetismus des Nickels. Er ist hier mindestens 35 Mal schwächer als bei 50°. (Ich sage mindestens, weil das von mir angewandte Nickel nicht ganz eisenfrei war, wonach die Curve, wohl nur unmerklich sich ändernd, blofs zur Abscissen-Axe herabrücken wird.) Am stärksten nimmt der Magnetismus ab von 225° bis 300°. Bei etwa 275° hat die Curve einen Wendepunkt, der sie in zwei Theile theilt, von denen der untere convex, der obere concav gegen die Abscissen-Axe ist. Der obere Theil flacht sich, bei den tieferen Temperaturen, immer mehr ab: ich wage nicht zu entscheiden, ob er einen parabolischen Charakter habe, oder wiederum an einer, der Abscissen-Axe parallelen, zweiten Asymptote sich hinziehe.

Ich bin der Ansicht, dafs die Curven I und III für *Eisen* und *Eisenoxyd* einem blofsen Theile der Typus-Curve und zwar dem obern entsprechen. Für Eisen wenigstens ist dieses schon dadurch constatirt, dafs der Magnetismus desselben bei anfangender Weifsglühhitze fast verschwindet, und bei höherer Temperatur nicht wieder auftritt. Und auch für Eisenoxyd müssen wir Aehnliches annehmen, denn sonst würde die Curve III, indem sie keinen Wendepunkt hätte, etwa bei 600° die Abscissen-Axe schneiden.

Digitized by Google

Die mitgetheilte Versuchsreihe für *Mangan-Oxyd-Oxydul* — wofür ich das zu meinen frühern Versuchen angewandte nahm — erstreckt sich nur bis zu einer Temperatur von 175° C. Die entsprechende Curve scheint hier ihre concave Seite der Abscissen-Axe zuzukehren. Eine zweite Versuchsreihe, die bis in die Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers sich ausdehnte, die ich aber nicht mitgetheilt habe, weil das angewandte Thermometer zerbrach, ohne dafs ich dessen Scale verglichen hätte, gab eine continuirliche Curve, die in den höhern Temperaturen convex gegen die Abscissen-Axe war. Welcher Temperatur der Wendepunkt entspricht, ist aber schwer genau anzugeben, weil die Curve von 50 bis 250° einer geraden Linie sich sehr annähert.

Ich habe mehrere Versuchsreihen mit *Nickel-Oxydul* (Ni) angestellt, bin aber innerhalb *weiterer* Temperatur-Gränzen zu einer regelmäfsigen, continuirlichen Curve nicht gekommen, wobei sich indefs mit Sicherheit herausgestellt hat, dafs eine solche, in den höhern Temperaturen convex gegen die Abscissen-Axe ist.

11. Merkwürdig ist es, dafs die diamagnetische Curve für *Wismuth* der magnetischen für Nickel analog ist. Der Wendepunkt fällt hier mit dem Erstarrungspunkte für Wismuth zusammen. Ich bin indefs geneigt, diefs mehr als zufällig zu betrachten, zunächst aus dem Grunde der eben erwähnten Analogie, dann aber auch, weil ich bisher bei keinem andern Körper im Momente des Festwerdens auch nur die geringste Zunahme oder Abnahme des Diamagnetismus desselben gefunden habe. Ich kann zu den frühern Belegen (Stearin und Schwefel) nun noch einen entscheidenden hinzufügen. Ich nahm Phosphor und schmolz ihn unter Wasser, in derjenigen Porzellanschale, in welcher er abgezogen wurde; ich liefs eine Schicht Wasser darüber stehen und brachte, um die Gewichts-Abnahme durch Verdunstung zu vermeiden, auf die Wasserschicht eine ganz dünne Oelschicht. Ueber den Magnetpolen erstarrend, zeigte sich in der diamagnetischen Abstofsung während der Erstarrung *keine* Aenderung, und zwar trat diese Erstar-

Digitized by Google

rung unter verschiedenen Umständen ein; sie war einige Mal von keiner Temperatur-Erhöhung, das andere Mal mit einer solchen im Betrage von 6° bis 7° C. begleitet.

Das von mir in meiner frühern Abhandlung bereits hervorgehobene gleichförmige Verhalten des Magnetismus und Diamagnetismus gegen die Wärme, welches auf eine gleiche Natur beider hinweiset, findet sich durch die vollständigere Beobachtung der gegenwärtigen Abhandlung vollkommen bestätigt.

Bonn, den 25. Juli 1848,

II. *Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen;*

von G. Kirchhoff.

(Mitgetheilt der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 4. Aug. 1848.)

Ohm hat aus den von ihm aufgestellten und nach ihm benannten Principien durch mathematische Betrachtungen für den Fall einer aus linearen Leitern bestehenden, unverzweigten Schliefsung die bekannte Formel $J=\frac{K}{R}$ abgeleitet und die entsprechenden Formeln für den Fall, dafs ein Theil der Schliefsung aus zwei oder mehreren Zweigen besteht; in gröfserer Allgemeinheit habe ich später die Formeln für die Stromintensitäten in einem ganz beliebigen Systeme linearer Leiter entwickelt [1]). Der Fall eines Systemes, das nur aus Leitern besteht, welche als linear angesehen werden können, kommt in der Wirklichkeit selten vor, da den Ketten meistens eine Gestalt gegeben wird, die sich an die lineare nicht im Entferntesten anschliefst; und fast in allen Fällen, in denen man jene Formeln angewandt

1) Annal. Bd. 64. S. 513 u. Bd. 72. S. 497.

Digitized by Google

hat, hat man sie auf Systeme angewandt, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen. Die Formeln erlauben auch auf solche Systeme eine Anwendung; dafs sie diese erlauben, ist aber bis jetzt nicht aus den Ohm'schen Principien mit Strenge und Allgemeinheit nachgewiesen [1]). Dieser Nachweis bildet den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung. Derselbe kann allein aus den Gleichungen hergeholt werden, welche die Ohm'schen Principien für die Strömungen liefern, die sich in einem beliebigen Systeme sich berührender Körper bilden; diese Gleichungen will ich daher zuerst im Zusammenhange herleiten, und beweisen, dafs dieselben zur vollständigen und eindeutigen Bestimmung der Strömungen ausreichen.

Ist irgend ein System von Körpern vorhanden, die sich berühren, und durch ihre Berührung galvanische Ströme erzeugen, so hat nach der Ohm'schen Vorstellung ein jeder Punkt eines jeden Körpers eine gewisse elektrische Spannung, u, die, wenn die Ströme stationär geworden sind, von der Zeit unabhängig ist. Ich denke mir in einem der Körper 2 unendlich nahe liegende Flächen gleicher Spannung; in der einen von diesen, in derjenigen, in welcher die Spannung die gröfsere ist, denke ich mir ein Element $d\omega$, von beliebiger Gestalt, und in allen Punkten der Periphie desselben Normalen errichtet; diese schneiden von der zweiten Fläche ein Element aus, welches dieselbe Gestalt als $d\omega$ hat, und ich erhalte zwischen den beiden Flächen einen unendlich kleinen Cylinder, bei welchem alle Punkte *eines* Querschnitts dieselbe Spannung haben, und bei dem die Spannung von Querschnitt zu Querschnitt gleichmäfsig abnimmt. Ich nenne u die Spannung in $d\omega$, N ein unbestimmtes, unendlich kleines Stück der Normale von $d\omega$, die nach der zweiten Fläche gleicher Spannung gerichtet ist; die Spannung, welche ein Querschnitt des Cylinders hat, der dem Werthe von N entspricht, ist dann $u + \frac{\partial u}{\partial N} N$ (wobei $\frac{\partial u}{\partial N}$ negativ sein wird); es fliefst also, nach

1) In Bezug hierauf s. Ohm's „galvanische Kette" S. 127.

Digitized by Google

Ohm, durch einen jeden Querschnitt des Cylinders in der Zeiteinheit in der Richtung von N eine Elektricitätsmenge, die

$$= -k.d\omega.\frac{\partial u}{\partial N}$$

ist, wo k die Leitungsfähigkeit des betrachteten Körpers bezeichnet.

Ich lege durch den Cylinder eine Ebene, die seine Axe unter einem schiefen Winkel schneidet, und nenne $d\omega'$ den Theil dieser Ebene, der innerhalb des Cylinders liegt. Durch dieses Element $d\omega'$ fliefst dann in der Zeiteinheit ebenfalls in der Richtung von N eine Elektricitätsmenge, die den eben angegebenen Ausdruck hat. Denken wir uns in einem beliebigen Punkte von $d\omega'$ eine Normale nach einer Seite hin errichtet, nennen ein unbestimmtes Stück derselben N' und den Winkel, den sie mit N bildet (N,N'), so haben wir:

$$d\omega = \eta \cos(N,N')\,d\omega'$$

wo $\eta = +1$ oder $= -1$ ist, jenachdem (N,N') ein spitzer oder ein stumpfer Winkel ist: ferner wird, da N die Normale einer Fläche gleicher Spannung ist:

$$\cos(N,N').\frac{\partial u}{\partial N} = \frac{\partial u}{\partial N'}$$

Der Ausdruck der durch $d\omega'$ fliefsenden Elektricitätsmenge wird daher

$$= -\eta.k.d\omega'.\frac{\partial u}{\partial N'}$$

Diese Elektricitätsmenge fliefst durch $d\omega'$ nach der Seite, nach welcher N' gerichtet ist, wenn (N,N') ein spitzer Winkel ist, und dann ist $\eta = +1$; sie fliefst nach der entgegengesetzten Seite, wenn (N,N') ein stumpfer Winkel ist, und dann ist $\eta = -1$. Da wir nun, statt zu sagen, eine Elektricitätsmenge E fliefse durch $d\omega'$ von der einen Seite nach der anderen, sagen können, die Elektricitätsmenge $-E$ fliefse von der zweiten Seite nach der ersten, so können wir den Satz aufstellen, dafs durch $d\omega'$ nach der Seite, nach welcher N' gerichtet ist, während der Zeiteinheit eine Elektricitätsmenge fliefse, die

$$= -k.d\omega'.\frac{\partial u}{\partial N'}$$

ist.

Digitized by Google

Dieser Satz gilt offenbar für ein jedes Flächenelement, welches in dem Körper angenommen werden kann, denn für ein jedes kann ein solcher kleiner Cylinder, wie wir ihn betrachtet haben, gefunden werden.

Hieraus ist es leicht die Gleichungen abzuleiten, aus denen die stationären Strömungen in unserem Systeme zu bestimmen sind.

Denken wir uns ein beliebiges Stück von einem der Körper, so mufs die gesammte Elektricitätsmenge, die durch die Oberfläche, welche dasselbe begränzt, während einer beliebigen Zeit in dasselbe hineinströmt, $= o$ seyn, nennen wir also $d\omega$ ein Element dieser Oberfläche, N die nach Innen gerichtete Normale von $d\omega$, so mufs das Integral

$$-k\int d\omega . \frac{\partial u}{\partial N}$$

ausgedehnt über die ganze Oberfläche verschwinden.

Drücken wir die Lage eines Punktes in dem Körper durch rechtwinklige Coordinaten x, y, z aus, und betrachten also u als Funktion dieser 3 Gröfsen, so ist bekanntlich das Integral

$$\int d\omega \frac{\partial u}{\partial N}$$

ausgedehnt über die Oberfläche eines begränzten Raumes, $=$ dem Integrale

$$-\iiint dx\, dy\, dz \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$

ausgedehnt über diesen Raum selbst. Dieses 3fache Integral, ausgedehnt über einen beliebigen Theil unseres Körpers, mufs also verschwinden; das kann offenbar nur geschehen, wenn für jeden Punkt des Körpers:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

ist.

Wir wollen nun ein Element der Oberfläche unseres Körpers betrachten; ein Theil dieser Oberfläche ist frei, d. h. nur mit Luft in Berührung, die übrigen Theile sind Berührungsflächen unseres Körpers mit andern, zu dem Systeme gehörigen Körpern. Ist $d\omega$ ein Element des freien Thei-

Digitized by Google

Theiles der Oberfläche, so wird, wenn wir annehmen, dafs in die Luft keine Elektricität entweicht, durch dasselbe keine Elektricität fliefsen dürfen, d. h. es mufs für dasselbe:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

seyn.

Gehört $d\omega$ der Berührungsfläche zweier Körper des Systemes an, so mufs durch dasselbe eben so viel Elektricität in den einen Körper hineinströmen, als aus dem anderen herausströmt; sind also u und u_1 die Spannungen in den beiden Körpern, k und k_1 die Leitungsfähigkeiten, ist ferner N die nach dem Innern des einen, N_1 die nach dem Innern des anderen gerichtete Normale von $d\omega$, so mufs jetzt:

$$k\frac{\partial u}{\partial N} + k_1\frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

seyn. Für dasselbe Element mufs endlich nach Ohm die Gleichung:

$$u - u_1 = U \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

bestehen, wo U die constante Spannungsdifferenz der sich berührenden Körper bezeichnet.

Wenden wir die Gleichung (1) und (2) auf alle Körper an, aus welchen das System besteht, die Gleichungen (3) und (4) auf alle Berührungsflächen derselben, so erhalten wir alle Bedingungen, welche sich aus den Ohmschen Principien zur Bestimmung der Strömungen ergeben. Wir wollen nun zeigen, dafs durch diese Bedingungen die Strömungen vollkommen bestimmt sind.

Wir nehmen an, es gäbe 2 verschiedene Vertheilungsarten der Elektricität, welche den angegebenen Bedingungen genügen; wir bezeichnen die Spannung in einem unbestimmten Körper des Systemes für die eine Vertheilungsart durch u, für die andere durch u', und wollen beweisen, dafs dann $u - u'$ für alle Punkte desselben Körpers, und auch für alle Körper einen und denselben Werth hat. Hieraus wird dann folgen, dafs die Strömungen, die in den beiden Fällen stattfinden, dieselben seyn müssen, dafs es

Digitized by Google

also nur *eine* Art der Stromverbreitung giebt, die den angegebenen Gleichungen genügt.

Um den in Rede stehenden Beweis zu führen, stellen wir eine ähnliche Betrachtung an, als Gaufs in der Abhandlung: „Untersuchungen über die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstofsungskräfte" anstellt, um zu beweisen, dafs der Werth des Potentials von Massen, die aufserhalb einer geschlossenen Oberfläche liegen, für jeden Punkt im Innern derselben eindeutig bestimmt ist, wenn er für alle Punkte in ihr gegeben ist. Wir setzen $u - u' = v$ und untersuchen den Ausdruck:

$$\sum k \iiint dx\, dy\, dz \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 \right\} \quad \ldots (5)$$

bei dem die Integration über den ganzen Raum des angenommenen Körpers auszudehnen, und die Summe in Bezug auf alle Körper zu nehmen ist; von diesem Ausdrucke läfst sich zeigen, dafs er den Bedingungen zufolge, denen u und u' genügen, verschwindet; da er aber eine Summe lauter positiver Glieder ist, so kann dieses nicht anders geschehen, als wenn die einzelnen Glieder verschwinden, d. h. innerhalb eines jeden Körpers müssen die Gröfsen

$$\frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial z}$$

verschwinden; innerhalb eines jeden Körpers mufs also v constant seyn; hieraus, in Verbindung mit den Gleichungen, die sich aus (4) ergeben, folgt, dafs in dem ganzen Systeme v constant ist.

Dafs der Ausdruck (5) wirklich verschwinden mufs, sieht man auf die folgende Weise ein: Die Gröfsen u und u' genügen innerhalb des Körpers, auf den sie sich beziehen, der partiellen Differentialgleichung (1), also genügt auch v derselben; hieraus folgt, wie Gaufs a. a. O. gezeigt hat, dafs das 3fache Integral, welches in (5) mit k multiplicirt ist:

$$= -\int d\omega . v \frac{\partial v}{\partial N}$$

ist, wo $d\omega$ ein Element der Oberfläche des betrachteten

Digitized by Google

Körpers, N die nach Innen gerichtete Normale von $d\omega$ bedeutet, v sich auf den Ort von $d\omega$ bezieht, und die Integration über die ganze Oberfläche ausgedehnt werden mufs. Für den freien Theil dieser Oberfläche verschwindet aber $\frac{\partial v}{\partial N}$, da für diesen $\frac{\partial u}{\partial N}$ und $\frac{\partial u'}{\partial N}$ verschwinden müssen; wir dürfen die Integration daher nur über die Theile der Oberfläche unseres Körpers ausdehnen, die dieser mit andern Körpern gemeinschaftlich hat. Dieses Umstandes wegen verwandelt sich der Ausdruck (5) in eine Summe von Integralen, die sich auf die Berührungsflächen, die in dem Systeme vorhanden sind, beziehen. In Rücksicht auf die Berührungsflächen zweier Körper, auf die sich die Gröfsen k, v, N und k_1, v_1, N_1 beziehen, haben wir nämlich das Integral

$$\int d\omega \left(kv \frac{\partial v}{\partial N} + k_1 . v_1 \frac{\partial v_1}{\partial N_1} \right)$$

zu bilden, und dann die Summe in Bezug auf alle Berührungsflächen zu nehmen. Aus der Bedingung (4), der u und u' genügen müssen, folgt aber $v = v_1$, und aus der Bedingung (3):

$$k \frac{\partial v}{\partial N} + k_1 \frac{\partial v_1}{\partial N_1} = 0$$

Daher verschwindet der Coëfficient von $d\omega$ unter dem Integralzeichen, es verschwindet das Integral selbst, ebenso alle ähnlichen Integrale, die sich auf die anderen Berührungsflächen beziehen, und mithin auch der Ausdruck (5).

Aus den Gleichungen nun, aus denen, wie wir gezeigt haben, sich die Strömungen in einem beliebigen Systeme von Leitern eindeutig bestimmen lassen, wollen wir den Beweis für den folgenden Satz herleiten, aus dem die allgemeinere Anwendbarkeit der Formeln hervorgeht, welche für Systeme, die aus linearen Leitern bestehen, bewiesen sind.

Es sey ein System von Leitern vorhanden, welches aus 2 Theilen besteht, die durch 2 Drähte mit einander zusammenhängen; wir denken uns in jedem dieser Drähte einen

Digitized by Google

Querschnitt, und nennen die beiden Theile, in die das System durch diese beiden Querschnitte zerlegt wird, A und B; es bestehe der Theil A aus einer einfachen Reihe verschiedener Körper, d. h. es sey von den Körpern, aus denen A gebildet ist, der erste und letzte (also diejenigen, denen jene beiden Querschnitte angehören) nur mit einem, jeder der anderen nur mit zweien der übrigen in Berührung; dann kann man, ohne die Strömung an irgend einer Stelle von B zu ändern, für A einen linearen Leiter substituiren, in dem eine elektromotorische Kraft ihren Sitz hat, die gleich ist der Summe der Spannungsdifferenzen in A, und der einen Widerstand hat, der nur abhängt von der Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper, aus denen A besteht.

Wir nennen jene beiden Querschnitte a und b die Spannungen in ihnen u_a und u_b; die Elektricitätsmengen, die während der Zeiteinheit durch b von B nach A, und durch a von A nach B fliefsen, und die offenbar einander gleich sind, J, endlich K die Summe sämmtlicher Spannungsdifferenzen in A, diese positiv gerechnet nach einer Weise, die im Folgenden klar hervortreten wird; dann läfst sich zeigen, dafs

$$\frac{u_b - u_a + K}{J} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

eine Gröfse ist, die nur abhängt von der Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper, aus denen A besteht, also unabhängig ist von den Spannungsdifferenzen in A und von der Natur und Gestalt der zu B gehörigen Körper.

Die Körper, aus denen A besteht, bezeichnen wir durch $1, 2, \ldots n$, so dafs 1 derjenige ist, der mit dem Querschnitte a anfängt, n derjenige, der mit dem Querschnitte b endigt; die Spannungen in diesen Körpern nennen wir $u_1, u_2 \ldots u_n$. Diese Gröfsen genügen dann den Bedingungen, welche wir erhalten, indem wir die Gleichungen (1) und (2) auf die Körper $1, 2, \ldots n$ und die Gleichungen (3) und (4) auf die Berührungsflächen $(1, 2), (2, 3) \ldots (n-1, n)$ anwenden; durch diese Bedingungen sind die Gröfsen u noch nicht bestimmt, sie werden es aber — wovon man sich leicht

Digitized by Google

durch eine der oben durchgeführten analogen Betrachtung überzeugt —, wenn wir die Bedingungen hinzufügen, dafs

im Querschnitte a $u_1 = u_a$

im Querschnitte b $u_n = u_b$ werde.

Wir nehmen nun an, dafs die Spannungsdifferenzen in A, und dafs B geändert würde; die Spannungen in A werden dann andere, jene Gröfse (6) bleibt aber, wie wir beweisen wollen, dieselbe. Wir bezeichnen die neuen Spannungen in A, durch $u_1', u_2', .. u_n'$, die in den Querschnitten a und b durch u_a', u_b'; die Bedingungen für die Gröfsen u' erhalten wir dann aus den für die Gröfsen u geltenden, wenn wir in diesen überall für u u' und für die alten Werthe der Spannungsdifferenzen die neuen setzen. Nun können wir beweisen, dafs, wenn die Gröfsen u bekannt sind, den Gleichungen für die Gröfsen u' durch die folgende Annahme genügt wird:

$$u_1' = \alpha u_1 + \beta_1$$
$$u_2' = \alpha u_2 + \beta_2$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$u_n' = \alpha u_n + \beta_n$$

wo $\alpha, \beta_1, \beta_2, ..$ Constanten sind, die passend bestimmt werden müssen. Den aus (1), (2) und (3) abgeleiteten Gleichungen wird durch diese Annahme genügt, welches auch die Werthe der eingeführten Constanten seyn mögen; nennen wir die alten Werthe der Spannungsdifferenzen $U_{1,2}$, $U_{2,3}$, .. die neuen $U'_{1,2}$, $U'_{2,3}$, ..., so erhalten wir aus (4) die folgenden Bedingungen:

	für die Gröfsen u,	für die Gröfsen u'
für (1,2)	$u_1 - u_2 = U_{1,2}$	$u_1' - u_2' = U'_{1,2}$
(2,3)	$u_2 - u_3 = U_{2,3}$	$u_2' - u_3' = U'_{2,3}$
...	.....	.....
$(n\text{-}1, n)$	$u_{n-1} - u_n = U_{n-1,n}$	$u'_{n-1} - u'_n = U'_{n-1,n}$

Endlich haben wir:

für a	$u_1 = u_a$	$u_1' = u_a'$
b	$u_n = u_b$	$u_n' = u_b'$

Substituiren wir in diese Gleichungen für die Gröfsen u' die für diese angenommenen Werthe und benutzen die Gleichungen für die Gröfsen u, so erhalten wir die folgenden Gleichungen für α, β_1, β_2 ... :

Digitized by Google

$$\beta_1 - \beta_2 = U'_{1,2} - \alpha U_{1,2}$$
$$\beta_2 - \beta_3 = U'_{2,3} - \alpha U_{2,3}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\beta_{n-1} - \beta_n = U_{n-1,n} - \alpha U_{n-1,n}$$
$$\beta_1 = u'_a - \alpha u_a$$
$$\beta_n = u'_b - \alpha u_b$$

Allen diesen Gleichungen kann durch eine passende Wahl der Gröfsen $\alpha, \beta_1, \beta_2 \ldots$ genügt werden; durch jene Annahme der Funktionen u' erhalten wir also eine Bestimmung der Spannungen, die allen Bedingungen genügt, und da es nur eine einzige solche Bestimmung giebt, so ist sie eben diese einzige.

Aus der Form der Funktionen u' geht hervor, dafs, wie auch die Spannungsdifferenzen in A und wie B verändert werden mag, die Strömungscurven in A dieselben bleiben, und dafs die Intensität der Strömung in allen Punkten in demselben Verhältnisse wächst. Das Verhältnifs, in dem die Strömungen in unserem Falle gewachsen sind, ist $= \alpha$, so dafs, wenn wir die Stromintensität, die wir für die erste Vertheilung der Spannungen durch J bezeichneten, für die zweite durch J' bezeichnen:

$$\frac{J'}{J} = \alpha$$

ist. Berechnen wir nun α aus den für $\alpha, \beta_1, \beta_2 \ldots$ gefundenen Gleichungen, indem wir die vorletzte mit -1 multipliciren, und dann alle addiren, so finden wir:

$$\alpha = \frac{U'_{1,2} + U'_{2,3} + \ldots + U'_{n-1,n} + u'_b - u'_a}{U_{1,2} + U_{2,3} + \ldots + U_{n-1,n} + u_b - u_a}$$

Wir haben aber:

$$U_{1,2} + U_{2,3} + \ldots + U_{n-1,n} = K$$

gesetzt; machen wir entsprechend

$$U'_{1,2} + U'_{2,3} + \ldots + U'_{n-1,n} = K'$$

so ist:

$$\alpha = \frac{K' + u'_b - u'_a}{K + u_b - u_a}$$

also

$$\frac{K' + u'_b - u'_a}{J'} = \frac{K + u_b - u_a}{J}$$

Wir sehen also, dafs die Gröfse (6) dieselbe bleibt, wenn B und die Spannungsdifferenzen in A geändert

Digitized by Google

werden; sie kann also nur von Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper in A abhängen. Ist A ein linearer Leiter, so ist sie sein Widerstand; wir belegen sie auch in dem allgemeineren, von uns betrachteten, Falle mit diesem Namen, und bezeichnen sie durch R. Man sieht leicht ein, dafs R positiv seyn mufs; denn nehmen wir an, dafs sämmtliche Spannungsdifferenzen in $A = 0$ wären, so ist klar, dafs $u_b - u_a$ und J gleichzeitig positiv oder negativ seyn werden. Diese Bemerkung werden wir später gebrauchen.

Nun wollen wir zeigen, dafs die Strömungen in B vollkommen bestimmt sind, wenn von A nur K und R gegeben ist; hieraus folgt dann, dafs wir, ohne die Strömungen in B zu ändern, für A einen andern Leiter substituiren können, der den über A gemachten Voraussetzungen genügt, in dem die elektromotorische Kraft K ihren Sitz hat, und dessen Widerstand $= R$ ist. Wir können für A also auch einen linearen Leiter, bei dem diese Bedingungen erfüllt sind, substituiren.

Sind K und R gegeben, so kommt zu den Bedingungen, die sich zur Bestimmung der Spannungen in B aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) ergeben, wenn diese auf alle Körper und alle Berührungsflächen in B angewandt werden, noch die Bedingung

$$u_b - u_a = J.R - K. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Wir nehmen an, dafs allen diesen Bedingungen durch zwei Vertheilungsarten der Elektricität genügt werde, und bezeichnen die Spannung bei der einen durch u, bei der anderen durch u'; dann läfst sich wiederum zeigen, dafs $u - u'$ in dem ganzen Systeme constant seyn mufs, woraus dann die Bestimmtheit der Strömungen folgt. Betrachten wir den Ausdruck (5), bei dem wir die Summe über alle Körper ausgedehnt denken, die zu B gehören, so können wir von diesem auch hier beweisen, dafs er verschwindet; durch dieselbe Transformation, die wir oben angewandt haben, verwandelt sich derselbe in eine Summe von Integralen, die über die Berührungsflächen in B auszudehnen sind, und

Digitized by Google

zweier Integrale, die sich auf die Querschnitte a und b beziehen; jene Integrale sind hier, wie oben, $= 0$, die Summe dieser ist:

$$= (J - J') [u_a - u'_a - (u_b - u'_b)]$$

oder wegen der Bedingung (7):

$$= - (J - J')^2 . R$$

Aus der ursprünglichen Gestalt des Ausdrucks (5) ist ersichtlich, dafs derselbe nie negativ seyn kann, aus der eben abgeleiteten folgt, da R positiv ist, dafs er nicht positiv seyn kann; er mufs also verschwinden.

Hiermit haben wir die Richtigkeit des S. 195 u. 196 ausgesprochenen Satzes bewiesen; es ist von selbst klar, wie aus diesem die Gültigkeit der für Systeme linearer Leiter abgeleiteten Formeln für solche Fälle folgt, wie sie am häufigsten bei Versuchen vorkommen.

Ich erlaube mir einige Bemerkungen hier anzuknüpfen, die mit den angestellten Betrachtungen in nahem Zusammenhange stehen.

Die Gleichungen (1), (2), (3), (4), aus denen die Spannungen in einem beliebigen Systeme von Leitern zu bestimmen sind, können in eine Bedingung zusammengefafst werden, der zufolge eine gewisse, von den Spannungen abhängige Gröfse den kleinsten Werth erhalten mufs, den sie bei den gegebenen Spannungsdifferenzen der Körper annehmen kann. Nimmt man das Joule'sche Gesetz für die Wärmewirkung eines galvanischen Stromes in einem Leiterelemente als richtig an, so ist jene Gröfse der Ausdruck der gesammten, während einer gewissen Zeit von den Strömen in dem Systeme erregten Wärmemenge. Diese Bemerkung ist es, welche ich zuerst beweisen will.

Die Wärmemenge, die in einem Drahtelemente von einem Strome, der dasselbe durchfliefst, während einer gewissen Zeit erregt wird, ist nach Joule gleich dem Produkte aus dem Widerstande des Elementes in das Quadrat der Intensität des Stromes. Um hiernach die in einem Körper von beliebiger Gestalt erregte Wärmemenge zu berechnen,

Digitized by Google

betrachte ich ein cylinderförmiges Element in demselben, dessen Axe die Richtung des Stromes an diesem Orte hat. Die in diesem Elemente erregte Wärmemenge wird ebenfalls gleich dem Produkte aus dem Widerstande desselben in das Quadrat der Intensität seines Stromes seyn; ist die Länge des Elementes ds, sein Querschnitt $d\omega$, so ist der Widerstand $= \frac{ds}{k\,d\omega}$ und die Intensität $= -\,k\,d\omega\,\frac{\partial u}{\partial s}$; die in dem betrachteten Elemente erregte Wärmemenge ist also:

$$= k.d\omega.ds.\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)^2$$

Berücksichtigt man nun, dafs:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2$$

und dafs $d\omega\,ds$ das Volumen des betrachteten Elementes ist, so findet man für die in dem ganzen Körper erregte Wärmemenge den Ausdruck:

$$k\iiint dx\,dy\,dz\left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right)$$

wo die Integration über den von dem Körper eingenommenen Raum auszudehnen ist. Nehmen wir die Summe in Bezug auf alle Körper des Systemes, so erhalten wir die gesammte Wärmemenge:

$$W = \sum k\iiint dx\,dy\,dx\left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right) . \quad (8)$$

Wir suchen nun die Bedingungen dafür, dafs W ein Minimum werde, während die Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper fest bleiben. Wir erhalten diese Bedingungen durch die Gleichung

$$\delta W = 0$$

d. h. dadurch, dafs wir die Gröfsen u um unendlich kleine Funktionen ε vermehren, von dem Werthe, den dadurch W erhält, denjenigen, den es früher hatte, abziehen, nur die unendlich kleinen Gröfsen erster Ordnung berücksichtigen, und das Resultat $= 0$ setzen. Die Gröfsen ε sind hierbei ganz beliebig bis auf die eine Bedingung, dafs, wenn ε und ε_1 sich auf zwei Körper beziehen, die sich berühren, für

Digitized by Google

jeden Punkt der Berührungsfläche derselben $\varepsilon - \varepsilon_1 = 0$ ist. Wir erhalten:

$$\delta W = 2 \sum k \iiint dx\, dy\, dz \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right)$$

oder, mit Hülfe einer bekannten Transformation:

$$= -2 \sum k \left\{ \int \varepsilon\, d\omega \frac{\partial u}{\partial N} + \iiint \varepsilon\, dx\, dy\, dz \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \right\}$$

In dem, dem Scheine nach, einfachen Integrale bedeutet $d\omega$ ein Element der Oberfläche des betrachteten Körpers, N die nach Innen gerichtete Normale dieses Elementes, ε bezieht sich auf den Ort von $d\omega$, und die Integration ist über die ganze Oberfläche des Körpers auszudehnen.

Da im Innern eines jeden Körpers ε ganz beliebig ist, so kann die Gleichung $\delta W = 0$ nur bestehen, wenn im Innern eines jeden Körpers:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

ist. Auch für jeden Punkt der freien Oberfläche eines jeden der Körper ist ε ganz beliebig; es mufs daher für einen jeden solchen Punkt:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 0$$

seyn. Hiernach verwandelt sich δW in eine Summe von Integralen, die in Bezug auf die einzelnen Berührungsflächen des Systemes zu nehmen sind; berücksichtigen wir die Bedingung, der die Gröfsen ε unterworfen seyn sollten, so wird:

$$\delta W = \sum \int \varepsilon\, d\omega \left(k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} \right)$$

wo $d\omega$ ein Element einer Berührungsfläche bezeichnet, k, u, N sich auf den einen, k_1, u_1, N_1 sich auf den andern der beiden Körper beziehen, welche dieselbe bilden, ε ganz beliebig ist, die Integration über die ganze Berührungsfläche, die Summation über alle Berührungsflächen ausgedehnt werden soll. Die Gleichung $\delta W = 0$ erfordert daher, dafs für jeden Punkt der Berührungsfläche zweier Körper

$$k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0$$

Digitized by Google

ist. Fügen wir zu den erhaltenen Bedingungen noch diejenige hinzu, welche wir von vorn herein festgesetzt haben, und die durch die Gleichung

$$u - u_1 = U$$

ausgesprochen wird, so haben wir also dieselben Bestimmungen, welche sich unmittelbar aus den Ohm'schen Principien ergaben.

Es ist noch zu beweisen übrig, dafs W wirklich ein Minimum wird, wenn δW verschwindet; es ist dieses der Fall, da die zweite Variation, $\delta^2 W$, stets positiv ist; es ist nämlich:

$$\delta^2 W = \sum k \iiint dx\,dy\,dz \left(\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)^2 \right)$$

Der für W gefundene Ausdruck hat eine, in die Augen fallende, Aehnlichkeit mit dem oben gebrauchten Ausdrucke (5); dieselbe Transformation, die wir dort benutzten, werden wir auch hier anwenden können. Durch diese reducirt sich W auf eine Summe von Integralen, die sich auf die Berührungsflächen, die in dem Systeme vorkommen, beziehen; es wird:

$$W = -\sum \int d\omega \left(uk \frac{\partial u}{\partial N} + u_1 k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} \right)$$

Nun war aber

$$k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0$$

und

$$u - u_1 = U$$

daher wird

$$W = -\sum U \int d\omega\, k \frac{\partial u}{\partial N}$$

oder, wenn wir die Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch die betrachtete Berührungsfläche aus dem Körper, auf den sich u_1 bezieht, nach dem, auf welchen sich u bezieht, fliefst, durch i bezeichnen:

$$W = \sum U.i$$

Die gesammte in dem Systeme erregte Wärmemenge ist also gleich der Summe der sämmtlichen Spannungsdiffe-

Digitized by Google

renzen, eine jede multiplicirt mit der Elektricitätsmenge, die während der Zeiteinheit durch die entsprechende Berührungsfläche in der bezeichneten Richtung fliefst.

Die Wärmemenge, die in einem Theile des Systemes erregt wird, erhalten wir, wenn wir in dem Ausdrucke (8) die Integrationen nur über diesen Theil ausdehnen; auch für diesen Fall läfst sich die eben benutzte Transformation anwenden, und wir erhalten durch sie für die in einem Theile des Systemes erregte Wärmemenge einen Ausdruck, welcher

1) aus der Summe der Elektricitätsmengen besteht, welche während der Zeiteinheit durch die Berührungsflächen strömen, so weit diese innerhalb des betrachteten Theiles liegen, eine jede Elektricitätsmenge multiplicirt mit der entsprechenden Spannungsdifferenz, und in der Weise als positiv oder negativ gerechnet, wie es oben angegeben ist; und 2) der Summe der Elektricitätsmengen, welche während der Zeiteinheit durch die einzelnen Elemente der Flächen, durch welche der betrachtete Theil des Systemes von dem übrigen geschieden wird, in den betrachteten Theil hineinströmen, eine jede Elektricitätsmenge multiplicirt mit der Spannung des entsprechenden Elementes.

Wir wollen uns ein System denken, wie es oben S. 195 u. 196 angegeben worden ist, und wollen die Wärmemenge berechnen, die in dem Theile A entwickelt wird. Wir behalten hierbei die Bezeichnungen, die dort eingeführt worden sind, bei. Die Elektricitätsmengen, die während der Zeiteinheit durch die einzelnen Berührungsflächen fliefsen, sind hier offenbar alle einander gleich, und $= J$; hieraus ergiebt sich die in A erregte Wärmemenge

$$\begin{aligned} &= K.J + u_b J - u_a J \\ &= (u_b - u_a + K) J \\ &= J^2.R \end{aligned}$$

Hierdurch ist der Satz, der für lineare Leiter durch das Joule'sche Gesetz unmittelbar ausgesprochen ist, auch für Leiter der Art, wie A, nach der Ohm'schen Theorie bewiesen.

Digitized by Google

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs aus dem allgemeinen Satze, den ich hier bewiesen habe, nach dem der Ausdruck der gesammten in einem beliebigen Systeme von Leitern erregten Wärmemenge ein Minimum wird, wenn man die Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper als gegeben betrachtet, — dafs aus diesem Satze, wenn man ihn auf ein System linearer Leiter anwendet, die Gleichungen für die Intensitäten der diese durchfliefsenden Ströme sich ergeben, welche ich (Ann. Bd. 64, S. 514) abgeleitet habe. Besteht das System aus n Drähten, deren Widerstände $\omega_1, \omega_2 .. \omega_n$ sind, und deren Ströme die Intensitäten $J_1, J_2 .. J_n$ haben, so ist der Ausdruck der gesammten Wärmemenge:

$$W = \omega_1 J_1^2 + \omega_2 J_2^2 + . + \omega_n J_n^2$$

Stellen wir die Bedingungen dafür auf, dafs die Spannungsdifferenzen in den Berührungspunkten je zweier sich berührender Drähte gleich den gegebenen seyen, so erhalten wir, wie ich a. a. O. gezeigt habe, Gleichungen, welche aussagen, dafs immer, wenn die Drähte $1, 2, .. r$ eine geschlossene Figur bilden,

$$\omega_1 J_1 + \omega_2 J_2 + .. + \omega J_r$$

gleich der Summe aller Spannungsdifferenzen ist, die sich auf dem Wege $1, 2, .. r$ befinden. Stellt man die Bedingungen dafür auf, dafs jener Ausdruck W ein Minimum werde, während diese Gleichungen bestehen, so findet man mit leichter Mühe die übrigen der Gleichungen, welche ich dort gegeben habe, nämlich die Gleichungen, welche aussagen, dafs immer, wenn die Drähte $1, 2, .. p$ in einem Punkte zusammenstofsen:

$$J_1 + J_2 + .. J_p = 0$$

ist.

Digitized by Google

III. *Ueber die Benutzung der Ausdehnung der Drähte durch elektrische Ströme zur Messung der letztern; von W. Hankel.*

Da gespannte Metalldrähte, wenn sie von elektrischen Strömen durchflossen werden, eine Ausdehnung erleiden, und zwar nicht nur in Folge der eingetretenen Erwärmung, sondern auch, wie Wertheim (Pogg. Ann. Erg. Bd. 2. S. 114) gefunden hat, in Folge einer Verringerung ihrer Elasticität, so versuchte ich es, auf diese Ausdehnung ein Instrument zu gründen, welches eine genaue Messung der elektrischen Ströme gestattete. Ich wurde schon vor längerer Zeit zu dieser Idee geführt durch das Bedürfniſs, ein Instrument zu besitzen, das sich auch zur genauen Messung solcher Ströme eignet, welche in jedem Augenblicke eine Aenderung in ihrer Richtung erleiden.

Ich erlaube mir, diejenige Einrichtung, welche in jeder Beziehung meinen Erwartungen entsprochen hat, im Folgenden kurz zu beschreiben und einige Versuche zur Nachweisung der Genauigkeit der Angaben mitzutheilen.

AB (Fig. 7, Taf. III.) ist ein kleiner Wagebalken, der mit seiner stählernen gut geschliffenen Schneide auf der Unterlage *C* ruht und bei *D* und *E*, in gleicher Entfernung von *C*, noch zwei andere aufwärts gerichtete ähnliche Schneiden zum Ueberhängen der beiden Bügel *DG* und *EH* besitzt. Diese Bügel greifen, wie bei einer gewöhnlichen Wage, auf beiden Seiten über die aus dem Balken horizontal hervorstehenden Schneiden. Der Wagebalken trägt ferner bei *F* einen von Oertling geschliffenen vollkommenen Planspiegel, der senkrecht gegen den Balken gestellt ist, und besitzt bei *B* eine Spitze, welche, wie der Zeiger einer Wage, sich vor dem von dem Stäbchen *RZ* getragenen Elfenbeinstreifen *QbZ* auf- und abwärts bewegen kann. Steht die Spitze *B* dem auf dem Elfenbeinstreifen gezogenen Striche *b* gegenüber, so ist dieſs ein Zeichen, daſs der Wagebalken

Digitized by Google

nahe horizontal, also der Spiegel bei *F* vertikal steht. Die vorspringenden Messingtheile *Q* und *Z* dienen, um den Wagebalken vor dem Umschlagen zu schützen, wenn durch irgend einen Zufall eine Zerreifsung der nachher zu erwähnenden Drähte eintreten sollte; zugleich gewähren sie bei der Aufstellung des Apparates Bequemlichkeit. Das auf dem schraubenförmigen Theile *BB'* des Wagebalkens befindliche Gewicht *P'* dient, um das Gewicht des Spiegels auszugleichen, und das auf einer Schraube bewegliche Gewicht *P''* erlaubt den Schwerpunkt des Balkens dem Punkte *C* möglichst nahe zu bringen.

An den Bügel *DG* wird mittelst eines Drahtes *GP* das Gewicht *P* gehängt, welches den mit dem andern Bügel *EH* verbundenen Draht *MN* zu spannen bestimmt ist. Die Drähte *GP* und *MN* gehen durch zwei Oeffnungen *W* und *X* im Fufse des Instrumentes hindurch. Die Befestigung des Drahtes *MN* bei *H* geschieht so, dafs derselbe mittelst einer kleinen Druckschraube in der Hülse *J* festgehalten wird; diese Hülse *J* wird dann mit einem Oehr an den Bügel *EH* bei *H* angehängt. Der durch die Oeffnung *X* hinabgehende Draht wird weiter unten in einer Oeffnung *J'* der Schraube *O* durch eine kleine Druckschraube festgehalten. Die in dem Stabe *UT* befindliche Schraube *O* läfst sich durch die Umdrehung der Schraubenmutter *S* sehr fein auf- und abwärts bewegen, ohne dafs sie sich dabei drehet. Ist der Draht *MN* bei *J* und *J'* eingeklemmt, und durch das Gewicht *P* gespannt, so läfst es sich, wenn man die Länge des Drahtes vor dem Einspannen einigermafsen nach der Entfernung der beiden Punkte *J* und *J'* abgemessen hat, durch die Umdrehung der Schraube *S* leicht dahin bringen, dafs die Spitze *B* der Marke *b* gerade gegenüber steht.

An das obere Ende des Drahtes *M* ist ein Kupferdraht *K* angelöthet, und so gebogen, dafs er mit seinem amalgamirten Ende in ein kleines auf dem Fufse *W'R* stehendes mit Quecksilber angefülltes Gefäfs *L* eintaucht. An dem untern Ende des ausgespannten Drahtes *N* ist gleichfalls ein Kupferdraht *K'* angelöthet. Beide Drähte *K* und *K'* die-

Digitized by Google

nen, um den elektrischen Strom durch den Draht *MN* zu führen; das Quecksilbernäpfchen *L* wird mit den einen und der Draht *K'* mit den andern Polen einer Batterie in Verbindung gesetzt. Durch den elektrischen Strom verlängert sich dann der Draht *MN*, und das Gewicht *P* zieht die linke Seite des Spiegel nieder. Der Draht *K* hebt sich dabei ein wenig, bleibt aber immer noch mit dem Quecksilber in Berührung, weil die Bewegungen des Wagebalkens nur sehr gering sind. Um nun diese Aenderungen in der Stellung des Wagebalkens mit Genauigkeit zu messen, ist der Spiegel *F* angebracht, der ebenso wie bei dem Magnetometer dient, um eine in gröfserer Entfernung vertikal gestellte Scale *AK* (Fig. 8, Taf. III) mittelst des Fernrohrs *LA* zu beobachten. Mittelst der Schraube *S* stellt man vor dem Anfange der Versuche den Wagebalken so, dafs der mit der Axe des Fernrohrs in einer Höhe liegende Theilstrich *A* (Fig. 8) gerade auf dem horizontalen Faden des Fernrohrs erscheint.

Die ganze in Fig. 7 in halber Gröfse abgebildete Vorrichtung habe ich einfach an der hölzernen Bekleidung einer Thür *A'B'* befestigt. Der messingene Fufs *W'R* des obern Theiles ist mit vier Schrauben auf dem Holzstücke *V'R'R''* und dieses wieder durch zwei starke Schrauben *S'*, *S''* an der erwähnten hölzernen Bekleidung der Thür befestigt. Auf ähnliche Weise ist auch der untere Theil *OSTU* mittelst seines Fufses *YU'* durch vier Schrauben mit dem Holzstück *Y'Z'Z''*, und dadurch mittelst der beiden Schrauben *S'''*, *S''''* mit der hölzernen Bekleidung der Thür verbunden. Man wählt den Ort des untern Theiles so, dafs die Schraube *O* sich vertikal unter dem Punkte *E* befindet und der ausgespannte Draht *MN* senkrecht gegen den Hebelarm *CE* wirkt.

Bei den ersten Versuchen, welche ich mit diesem Instrumente anstellte, wehte ein sehr heftiger Wind, der auch durch die Spalten der Thür hindurchdrang und in dem in der Nähe befindlichen Drahte Temperaturveränderungen erzeugt, die wenn gleich unbedeutend, sich doch bei der

Digitized by Google

der Beobachtung der Scale im Fernrohre noch bemerklich machten. Vergrösert wurden übrigens damals diese Veränderungen durch die starke Ungleichheit zwischen der Temperatur der äufsern Luft und der Luft in dem Zimmer; jene war nämlich weit unter dem Gefrierpunkt des Wassers, während die letztere künstlich durch die Heizung des Zimmers erhöht war. Um nun auch unter solchen Verhältnissen gute Beobachtungen machen zu können, umgab ich den Draht MN mit einer pappenen Auszugsröhre (von ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Weite) eines alten langen Fernrohrs, das mir gerade zur Hand lag. Die untere Oeffnung des Rohres verstopfte ich neben dem Drahte lose durch ein wenig lockere Baumwolle. Das pappene Rohr reicht von N bis unter das Holzstück $VR'R''$. Auf diese Weise konnte die Bewegung und Stellung des Drahtes ohne Hindernifs geschehen, und die vorher bemerkten Schwankungen des Wagebalkens in Folge augenblicklicher Temperaturwechsel hörten gänzlich auf. Ich habe auch später diese Bedeckung des Drahtes gelassen, da sie keine weitere Unbequemlichkeit erzeugte; in einem nicht geheizten, gegen Zugwind gut schützten Zimmer wird eine solche Umhüllung des Drahtes nicht nöthig seyn.

Da Neusilber unter den in Drahtform vorhandenen Metallen dem elektrischen Strom den gröfsten Widerstand entgegensetzt, so spannte ich zunächst einen Neusilberdraht MN zwischen den beiden Schrauben J und J' aus. Der dünnste Neusilberdraht, den ich besafs, hatte einen Durchmesser von $0{,}4575^{mm}$, und wurde, da er durch frühere anderweitige Versuche etwas verbogen war, zuvor durch eine Vorrichtung, wie sie die Nadler zur Geradrichtung ihrer Drähte gebrauchen, hindurchgezogen. Die Länge des ausgespannten Drahtes betrug 1611^{mm}, und das spannende Gewicht 564^{grm}.

Um den Beweis zu führen, dafs das eben beschriebene Instrument zur genauen Messung elektrischer Ströme in der That brauchbar ist, theile ich hier die zuletzt mit demselben gemachte Versuchsreihe ausführlich mit. Es wurde dabei der Strom zweier Grove'schen Platinelemente durch

Digitized by Google

den Neusilberdraht *MN* geleitet; der Strom hatte aber ausser diesem Neusilberdraht noch andere Drähte zu durchlaufen. Vor dem Eintritt des Stromes in den Neusilberdraht war aber auf einem aus Kupfer bestehenden Theile eines der Zuleitungsdrähte eine Nebenschliefsung angebracht, die einen Theil des Stroms zu einer nach der von Poggendorff angegebenen Einrichtung construirten Sinusboussole leitete, um hier einen Ausschlag der Magnetnadel zu bewirken. Es wurden dann die Ausschläge des Wagebalkens *AB* auf der Scale *AK* (Fig. 8) mittelst des Fernrohrs und die Stellung der Sinusboussole entweder bei Gegenwart zweier Beobachter gleichzeitig oder bald nach einander (wenn ich allein die Versuche anstellte) abgelesen. Vor und nach jedem einzelnen Versuche wurde genau der Stand, wie er ohne elektrischen Strom war, sowohl der Magnetnadel als auch des Wagebalkens beobachtet. In der gleichfolgenden Mittheilung wechseln also stets Angaben der Ausschläge bei vorhandenem elektrischen Strome mit Angaben der ursprünglichen Ruhelagen ohne Strom ab. In denselben wurden beide Instrumente von mir allein beobachtet, und auch alle sonstigen Veränderungen von mir allein besorgt. Es konnten deshalb die Versuche nicht schneller auf einander folgen, als es die bemerkte Zeit angiebt, zumal da ich bei der Beobachtung des Standes des Wagebalkens eine günstige Zeit abwarten mufste. Durch die Erschütterungen, welche das ganze ziemlich leicht gebaute Haus durch das Gehen eines Menschen selbst in entfernteren Zimmern erlitt, gerieth nämlich auch der Spiegel in kleine Schwankungen; es gab aber meistens innerhalb einiger Minuten doch mehrere Sekunden, in welchen derselbe, wenn nicht ganz, doch ziemlich ruhig stand; vorbeifahrende Wagen setzten die Nadel der Sinusboussole und den Spiegel in heftige Schwankungen. Des Abends nach 10 Uhr war der Spiegel vollkommen ruhig; ich versuchte deshalb einmal um diese Zeit eine Beobachtungsreihe auszuführen, erhielt jedoch auch diefsmal, freilich aus einem ganz andern Grunde, kein Resultat. Es war nämlich der Stand der Magnetnadel der Sinusboussole fortwährend so veränderlich,

Digitized by Google

dafs sie ihre Stellung (ohne Strom) in kurzer Zeit um mehr als 7 Minuten änderte, wahrscheinlich in Folge eines Nordlichtes, denn die ganze Erscheinung war genau dieselbe, nur schwächer als diejenige am 17. December, wo ich ebenfalls am Abend von 6 Uhr an Messungen mit der Sinusboussole machte und auf das Daseyn eines Nordlichtes zuerst durch die starken Aenderungen des Standes der Magnetnadel aufmerksam wurde. Ich zog es also vor, die Messungen doch am Tage und lieber in etwas längeren Zwischenzeiten auszuführen, was um so eher anging, da die Kette, wie man sieht, ziemlich constant war. Um dieser constanten Wirkung sicher zu seyn, wurden auch zwei Elemente angewendet; zur Schwächung ihrer Kraft bedurfte es aber auch eines gröfseren Widerstandes.

Die erste der folgenden horizontalen Reihen enthält also die ursprüngliche Stellung beider Vorrichtungen ohne Strom, die zweite die Stellung mit Strom, die dritte wieder ohne Strom u. s. f.

Beobachtungen der Sinusboussole.	Beobachtungen der Scale im Spiegel.	Zeit.
359° 8′	192,2	2ʰ 56′
345 40	548,5	3 0
359 8	192,5	3 4½
345 41	549,0	3 9
359 9	193,0	3 15
348 13	436,3	3 19
359 9	193,3	3 23
348 16	435,0	3 27
359 11	193,4	3 31
351 15	324,7	3 36
359 12	193,2	3 40
351 17	324,0	3 44
359 11	193,2	3 48
353 29	263,0	3 53
359 11	193,2	3 57
353 30	262,5	4 1
359 12	193,2	4 6
355 36	221,5	4 10
359 12	192,7	4 14
355 36	221,2	4 18
359 13	192,5	4 22

Digitized by Google

Aus vorstehenden Versuchsreihen ergeben sich die einander entsprechenden beobachteten Werthe der Ausschläge beider Instrumente durch den Strom mittelst Subtraction des arithmetischen Mittels aus je zwei auf einander folgenden beobachteten Werthen ohne Strom von dem beobachteten Werthe bei vorhandenem Strome. Man erhält als entsprechende Ausschläge:

Winkel, um welche die Sinusboussole gedreht wurde.	Scalentheile, um welche der Wagebalken seine Lage änderte.
13° 28′	356,2
13° 27½′	356,2
10° 56′	243,2
10° 54′	242,7
7° 56½′	131,4
7° 54½′	130,8
5° 42′	69,8
5° 41½′	69,3
3° 36′	28,6
3° 36½′	28,6

Da je zwei Beobachtungen nahe gleich sind, so kann man aus ihnen wohl das arithmetische Mittel ohne erheblichen Fehler nehmen, und erhält also die folgenden fünf zusammengehörigen Werthe:

Winkel, um welche die Sinusboussole gedreht wurde.	Scalentheile, um welche der Wagebalken seine Lage änderte.
13° 27¾′	356,2
10° 55′	242,9
7° 55½′	131,1
5° 41¾′	69,5
3° 36¼′	28,6

Die Vergleichung der vorstehenden Werthe mit einander hat keine Schwierigkeit. Es sey Fig. 8, Taf. III *DN* der ausgespannte Neusilberdraht, durch welchen der elektrische Strom hindurchgeht; in Folge des letztern möge er sich verlängern zu *ND'*. Bei der Länge des Drahtes (sie betrug 1611$^{mm.}$) kann man dann ohne Fehler *MD'* für die Verlängerung desselben ansehen. Es sey ferner *C* der Drehpunkt des Wagebalkens *BD*, und *E* und *D* die Verbin-

Digitized by Google

dungspunkte desselben mit dem Gewichte P und dem Drahte $EC = CD = c$. Wird der Winkel DCD', um welchen sich der Wagebalken durch die Verlängerung $D'M$ des Drahtes bewegt, $= \varphi$ gesetzt, so ist diese Verlängerung $MD' = CD' \sin \varphi = CD \sin \varphi = c \sin \varphi$. Diese Verlängerungen dienen nun als Maafs für den elektrischen Strom, welcher sie erzeugt, und es ist die Aufgabe, sie mit Genauigkeit zu messen.

Befände sich der Spiegel F in der Drehungsaxe C des Wagebalkens anstatt in F, so würde bei der Drehung des Wagebalkens um den Winkel φ der Punkt H' in dem Fernrohre erscheinen, d. h. derjenige Punkt, für welchen der Winkel $G'CH' =$ dem Winkel ACG' wäre; denn die Richtung des Wagebalkens $B''D'$ steht senkrecht auf der Spiegelfläche, und ihre Verlängerung $B''G'$ würde folglich das Einfallsloth darstellen. Da aber der Spiegel sich um $CB = b$ von der Axe C entfernt befindet, so erscheint bei dem Ausschlage des Wagebalkens um den Winkel φ nicht der Punkt H', sondern der Punkt H im Fernrohr, der so gelegen ist, dafs die Linie GB, welche parallel mit $G'C$ gezogen ist, das Einfallsloth für die Strahlen HB' und AB' bildet, oder dafs der Winkel $AB'G = GB'H$ ist. Die Ausschläge des Instrumentes werden also durch die excentrische Aufstellung des Spiegels verkleinert, und man mufs, um aus dem beobachteten Scalentheile H denjenigen H', wie er ohne die Excentricität des Spiegels beobachtet worden wäre, zu berechnen, zu der Länge AH noch noch die Länge HH' hinzufügen. Da die Linie HB' parallel ist mit $H'C$, so verhält sich $HH' : B'C = AH : AB'$; oder $HH' : \frac{b}{\cos\varphi} = AH : a - \frac{b}{\cos\varphi}$, wenn a die Entfernung AC der Scale von der Drehaxe C bezeichnet. $B'C$ ergiebt sich aus dem Dreiecke $B'B''C$ als $\frac{b}{\cos\varphi}$. Es ist also $HH' = \frac{AH.b}{\cos\varphi\left\{a - \frac{b}{\cos\varphi}\right\}}$

Da nun in vorstehenden Versuchen der Winkel φ sehr klein, und die ganze Correction überhaupt wegen der Gröfse

Digitized by Google

von a im Verhältnifs zu b nur unbedeutend ist, so wird man $\cos \varphi = 1$ setzen können, und erhält dann $HH' = \frac{AH.b.}{a-b}$. Die Scale AK war eine solche, wie sie zu den Magnetometerbeobachtungen gebraucht werden, also in Millimeter getheilt. Der Abstand der Scale von der Drehaxe des Spiegels, also AC oder a war = 4325,6 Millimeter, und der Abstand des Spiegels von Drehaxe BC oder b betrug 21,2 Millimeter. $\frac{b}{a-b}$ ist also 0,0049 oder kürzer 0,005. Mit dieser Zahl mufs die Anzahl der beobachteten Scalentheile multiplicirt und das so erhaltene Product zu der Anzahl der beobachteten Scalentheile addirt werden, um den Werth von AH' zu erhalten; $AH' = AH + \frac{AH.b}{a-b}$ oder $AH' = AH\left\{1 + \frac{b}{a-b}\right\}$ oder $= \frac{AH.a}{a-b}$. Die Correktionen betragen demnach für 356,2 Scalentheile 1,8 Scalentheil; für 242,9 Scth. 1,2 Scth.; für 131,1 Scth. 0,6 Scth.; für 69,5 Scth. 0,3 Scth.; für 28,6 Scth. 0,1 Scth.

Die auf diese Weise corrigirten Werthe von AH' sind aber nicht die Tangenten von φ, sondern die Tangenten von 2φ; es müfsten defshalb aus den Tangenten des doppelten Winkels erst die Tangenten des einfachen Winkels hergeleitet werden. In den vorstehenden Fällen ist eine solche Rechnung aber überflüssig; denn da die Ausschlagewinkel so gering sind, so wachsen die Tangenten der doppelten Winkel proportional den Tangenten der einfachen Winkel, und man kann diese Werthe von AH' gleich so ansehen, als gehörten sie nicht zu einem Kreise, dessen Radius a, sondern $2a$ ist.

In jedem Falle läfst sich, wenn es gewünscht wird, der Winkel φ finden, um welchen der Wagebalken gedreht worden ist, wenn der Ausschlag auf der Scale AH beträgt; ist dann φ bekannt, so kann die Verlängerung des Drahtes $c \sin \varphi$ sofort berechnet werden. In dem vorliegenden Falle sind aber einmal, wie schon erwähnt, die Ausschlags-

Digitized by Google

winkel sehr klein, und zweitens kommt es nicht auf eine absolute Messung dieser Verlängerungen an; es genügt die Kenntnifs von Gröfsen, welche mit diesen Verlängerungen proportional sind. Bei den vorliegenden Messungen, wo der gröfste Ausschlagswinkel wenig über 2° beträgt, kann man ohne erheblichen Fehler die Tangenten und Sinus mit einander verwechseln; man darf also die abgelesenen Scalentheile den Verlängerungen des Drahtes sogleich proportional setzen. Diese Verlängerungen, oder die ihnen proportionalen Scalentheile sollen nun, wie schon angeführt, zur Messung der elektrischen Ströme dienen.

Werden die vorstehend erwähnten Correctionen an den beobachteten Scalentheilen angebracht, so sind die zusammengehörigen Werthe, zwischen welchen eine Beziehung gesucht werden soll:

Sinusboussole.	Scalentheile.
13° 27¾′	358,0
10° 55′	244,1
7° 55½′	131,7
5° 41¾′	69,8
3° 36¼′	28,7

Es mag für jetzt dahin gestellt bleiben, ob die Verlängerung des Drahtes durch den elektrischen Strom nur in Folge der erzeugten Wärme entstanden sey, oder auch noch in Folge einer Verringerung der Elasticität. In beiden Fällen ist diese Ausdehnung von der Richtung des Stromes, ob er den Draht von oben nach unten oder von unten nach oben durchdringt, unabhängig. Wenn man also die Scalentheile als Functionen der Stromintensität betrachtet, so dürfen letztere nur mit geraden Potenzen in diesen Funktionen erscheinen, um unabhängig von der Richtung zu werden. Lenz hat auch schon in diesen Annalen Bd. 61, S. 18 nachgewiesen, dafs die Erwärmung der Drähte zunimmt genau mit dem Quadrat der Stromstärke. Bedeutet also n die Anzahl der beobachteten Scalentheile, und x die Stromstärke, so ist hiernach $n = ax^2$, wo a eine nach den verschiedenen Umständen zu bestimmende Constante ist. Da aber bei den oben mitgetheilten Versuchen der Draht

Digitized by Google

einen Theil der Wärme nach aufsen ausstrahlt, so wird n nicht mit x^2 proportional gehen, sondern mit x^2 verringert um eine bestimmte von x^2 abhängige Gröfse, also mit $x^2[1-bx^2]$, so dafs $n=ax^2[1-bx^2]$. Es wird sich sogleich zeigen, dafs diese Formel wirklich die zwischen n und x vorhandenen Beziehungen mit hinreichender Genauigkeit darstellt.

Bei einer ganz andern Anordnung [1]) des obigen Apparates waren z. B. folgende Werthe an der Sinusboussole und im Spiegel beobachtet.

Sinusboussole.	Scalentheile.
10° 51′	76,04
8° 48′	51,57
6° 54′	32,62
4° 59′	17,39
3° 9′	7,09

Die Scalentheile sind hier schon wegen der Excentricität corrigirt. Jeder Versuch ist das Mittel aus vier einander sehr nahe stehenden. Bei der Sinusboussole wächst der Strom bekanntlich mit dem Sinus der Drehungen des Instrumentes. Es ist also die Stromstärke x in diesem Falle proportional mit dem $sin\, y$, wenn y den vorstehenden Drehungswinkel bedeutet. Die obige Formel wird also $n=a\, sin^2 y\,[1-b\, sin^2 y]$. Werden die Constanten a und b dieser Formel aus den zuletzt angegebenen Werthen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so ergiebt sich $a=2336$ und $b=2{,}3127$. Es ist also $n=2336.\, sin^2 y\,[1-2{,}3127\, sin^2 y]$. Werden die zuletzt angeführten Werthe von y in diese Formel eingesetzt, und n für diese verschiedenen Stromstärken berechnet, so erhält man

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
76,04	75,99	+0,05
51,57	51,69	−0,12

1) Andere Scale, andere Entfernung derselben. Die Scalentheile betrugen etwas mehr als 2^{mm}, der Abstand der Scale vom Spiegel betrug nur 2587^{mm}. Das zu diesen Versuchen angewandte Fernrohr vergröfserte ungefähr 10 Mal, während das zu den oben mitgetheilten Versuchen angewandte 24 Mal vergröfserte. Ich theile gerade diese Versuchsreihe hier noch mit, weil sie in einem gleichmäfsig geheizten Zimmer angestellt wurde.

Digitized by Google

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
32,62	32,60	+0,02
17,39	17,32	+0,07
7,09	6,98	+0,11

Man sieht, dafs die Rechnung die beobachteten Werthe genau genug wiedergiebt. Der Ueberschrift dieser Mittheilung zufolge soll aber jetzt nicht n aus x, sondern umgekehrt x aus n berechnet werden; es mufs also die biquadratische Gleichung $n = ax^2 - bx^4$ in Bezug auf x aufgelöst werden. Setzt man $x^2 = z$, so wird sie $n = az - bz^2$, also nur quadratisch; man erhält $z = \frac{a}{2b} - \frac{a}{2b}\sqrt{1 - \frac{4b}{a^2}n}$ [1] und $x = \sqrt{z} = \sqrt{\frac{a}{2b} - \frac{a}{2b}\sqrt{1 - \frac{4b}{a^2}n}}$, oder wenn man $\frac{a}{2b} = A$ und $\frac{4b}{a^2} = B$ setzt, $x = \sqrt{A - A\sqrt{1-Bn}} = \sqrt{A(1-\sqrt{1-Bn})} = \sqrt{A}\sqrt{1-\sqrt{(1-Bn)}}$. Für die oben in aller Vollständigkeit mitgetheilte Versuchsreihe waren für diese Constanten A und B schon von einer andern Seite her die Näherungswerthe $A = 0{,}34160$ und $B = 0{,}00081606$ bekannt. Um nun mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate die nöthigen Correctionen ΔA und ΔB für die vorstehenden Werthe zu finden entwickle man den Ausdruck $x = \sqrt{A+\Delta A}\sqrt{1-\sqrt{1-(B+\Delta B)n}}$ nach dem Taylor'schen Satze nach Potenzen von ΔA und ΔB, und behalte nur die ersten Potenzen bei; man erhält dann

$$x - \sqrt{A}\sqrt{1-\sqrt{1-Bn}} = \frac{\sqrt{1-\sqrt{1-Bn}}}{2\sqrt{A}}\cdot\Delta A + \frac{\sqrt{A}.n}{4\sqrt{1-\sqrt{1-nB}}\sqrt{1-Bn}}\Delta B.$$

Berechnet man nun mit Hülfe der zusammengehörigen Werthe von x und n, und den vorstehend angegebenen Näherungswerthen von A und B die obige Gleichung, so erhält man die fünf Gleichungen, in welchen statt der Zahlen ihre Logarithmen hingeschrieben sind.

$$0{,}47712 - 5 = 0{,}53248 - 1.\ \Delta A + 2{,}19335.\ \Delta B.$$
$$-\,0{,}01734 - 4 = 0{,}44305 - 1.\ \Delta A + 2{,}08967.\ \Delta B.$$

1) Das positive Zeichen vor der Wurzel ist nicht zu gebrauchen.

Digitized by Google

$$0{,}67799 - 4 = 0{,}30346 - 1.\ \Delta A + 1{,}93773.\ \Delta B.$$
$$-\,0{,}04672 - 4 = 0{,}16264 - 1.\ \Delta A + 1{,}79084.\ \Delta B.$$
$$-\,0{,}79439 - 4 = 0{,}96814 - 2.\ \Delta A + 1{,}59180.\ \Delta B.$$

Bestimmt man aus diesen fünf Gleichungen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe von ΔA und ΔB, so erhält man $\Delta A = -\,0{,}0020952$ und $\Delta B = 0{,}0000046458$. Es wird also der wahrscheinlichste Werth von $A = 0{,}34160 - 0{,}0020952$ und von $B = 0{,}00081606 + 0{,}0000046458$, oder $A = 0{,}33950$, und $B = 0{,}00082069$, oder $log.\ A = 0{,}53084 - 1$, $log.\ \sqrt{A} = 0{,}76542 - 1 = log.\ 0{,}58267$, und $log.\ B = 0{,}91418 - 4$. Es wird also

$$x = 0{,}58267\sqrt{1 - \sqrt{1 - 0{,}00082069\,.\,n}}.$$

Werden nach dieser Formel die Werthe von x aus den zugehörigen Werthen von n berechnet, und, da $x = sin\ y$, der Winkel gesucht, dessen Sinus $= x$ ist, so erhält man:

Beobachtete Drehungen der Sinusboussole.	Berechnete nach vorstehender Formel.	Differenz.
$13^0\ 27\frac{3}{4}'$	$13^0\ 27\frac{3}{4}'$	$0'$
$10^0\ 55'$	$10^0\ 55\frac{1}{2}'$	$-\ \frac{1}{2}'$
$7^0\ 55\frac{1}{2}'$	$7^0\ 54'$	$+1\frac{1}{2}'$
$5^0\ 41\frac{3}{4}'$	$5^0\ 42\frac{1}{4}'$	$-\ \frac{1}{8}'$
$3^0\ 36\frac{1}{4}'$	$3^0\ 38'$	$-1\frac{3}{4}'$

Es giebt also die vorstehende Formel die gemessenen Werthe mit aller wünschenswerthen Genauigkeit wieder. In Betreff der letztern sey noch bemerkt, dafs der Nonius der Sinusboussole 2′ angiebt, dafs man aber bei Uebung und bei Abwesenheit aller fremdartigen Störungen noch 1′ recht gut schätzen kann, wie solches auch aus den obigen Beobachtungen hervorgeht. Dafs dieser Werth von 1′ als Fehler hier überschritten wird, hat seinen Grund einmal in zufälligen Störungen (Erschütterungen durch Wagen u. s. w.), welche die Sinusboussole selbst trafen, und zweitens darin, dafs bei dieser letzten Rechnung die Beobachtungen der Scalentheile als völlig genau angenommen wurde, eine Voraussetzung, die bei den Störungen, welche, wie schon erwähnt, den Wagebalken und Spiegel in noch höherem Maafse als die Sinusboussole trafen, nicht gerechtfertigt ist. Hätte man eine weitläufige Rechnung vornehmen wollen,

Digitized by Google

um die Fehler auf jedes Instrument zu vertheilen, so hätten sich die Werthe noch genauer darstellen lassen. Es möchte aber das Mitgetheilte vollkommen zum Beweise der Brauchbarkeit des beschriebenen Instrumentes genügen.

Man hat also, um aus den Angaben dieses Instrumentes die Intensitäten der elektrischen Ströme herzuleiten, eigentlich nur zwei Beobachtungen nöthig, um mittelst derselben die Constanten A und B zu bestimmen. Was die Schnelligkeit der Angaben des Instrumentes betrifft, so erreicht es bei der Schliefsung der Kette nicht augenblicklich seinen höchsten Stand; es rückt anfangs sehr rasch, nachher aber langsamer vor. Viel mehr Zeit gebraucht es namentlich bei nicht zu starken Strömen auch nicht, als man nöthig hat, um die Nadel der Sinusboussole zu beruhigen, und die Messung an dieser zu vollenden. Gewöhnlich fand ich den Spiegel bei den vorher mitgetheilten Versuchsreihen schon auf seinem höchsten Stande angekommen, wenn ich nach Vollendung der Messung mit der Sinusboussole zum Fernrohr trat. Die Abkühlung oder die Rückkehr des Spiegels nach der Aufhebung des Stromes geschieht anfangs rasch, zuletzt aber langsamer, und ist je nach der Stärke der vorhanden gewesenen Ströme nach 1, 2 bis 3 Minuten vollendet. Die Empfindlichkeit des Instrumentes bei Aenderungen der Stromintensität ist um so gröfser, da die Ausschläge nahe mit dem Quadrat der Stromintensität proportional gehen. Die Scale bewegt sich nie so rasch, dafs man nicht die Scalentheile am horizontalen Faden jeder Zeit bestimmen könnte, und man kann mit diesem Instrumente auch Ströme messen, deren Intensitäten auf- und abschwanken, bei denen es unendlich schwer hält, z. B. an der Sinusboussole nur einen ungefähren Mittelwerth zu erhalten. Ein Vortheil ist es gewifs auch, dafs das Instrument gleich gut alle elektrischen Ströme mifst, gleichgültig ob sie ihre Richtung unverändert beibehalten, oder in beliebig kleinen oder grofsen Intervallen dieselbe unausgesetzt ändern. Ja selbst die Entladung einer mit der Reibungselektricität geladenen Flaschenbatterie läfst sich ohne Einschaltung eines nassen Fa-

Digitized by Google

dens oder dergleichen Hindernisse messen, indem man die durch den Entladungsschlag bewirkte Veränderung des Spiegels recht gut ablesen kann, bevor er wieder zurückzukehren beginnt. In dieser letztern Beziehung (mit Reibungselektricität) habe ich indefs bis jetzt nur einige vorläufige Versuche gemacht. Um ohne Mühe sofort aus den Angaben dieses Instrumentes die Stärke der elektrischen Ströme zu erhalten, wird man sich ein für alle Mal eine Hülfstafel berechnen.

Es leuchtet wohl auch ohne weitere Erläuterungen ein, dafs die beschriebene Vorrichtung auch umgekehrt dienen kann, um eine Reihe von Fragen über den Einflufs des elektrischen Stromes auf die verschiedenen Leiter, und selbst aus der Wärmelehre zu beantworten, da die Genauigkeit der Angaben durch das Vorhergehende hinreichend festgestellt ist. Ein weiteres Eingehen hierauf, oder was zum Theil damit gleichbedeutend ist, auf die Bedeutung der Constanten der obigen Gleichungen behalte ich einer späteren Mittheilung vor; die gegenwärtige hatte nach ihrer Ueberschrift nur den Zweck, die Tauglichkeit dieses Instrumentes zur Messung elektrischer Ströme nachzuweisen.

IV. *Die elektromotorische Kraft ist der elektroskopischen Spannung an den Polen der geöffneten Kette proportional; von R. Kohlrausch.*

§ 1.

Die Richtigkeit der in der Ueberschrift aufgestellten Behauptung ist gewifs von den meisten Physikern stillschweigend angenommen worden, obschon eine directe Bestätigung derselben wegen der Unvollkommenheit der Mefswerkzeuge nicht versucht werden konnte. Mit dem Dellmannschen Elektrometer und dem im vorigen Aufsatze angegebenen Condensator [1]) ist man nun im Stande, die Nachwei-

1) Siehe S. 88 dieses Bandes.

Digitized by Google

sung mit solcher Schärfe zu beschaffen, dafs ein Zweifel an der Richtigkeit des Satzes nicht mehr stattfinden kann. Ich theile defshalb einige Untersuchungen über dieses Thema mit.

Mehrere Versuche an inconstanten Ketten hatten schon eine hübsche Uebereinstimmung der Zahlen gegeben, welche relativ die elektromotorischen Kräfte und die Spannungen an den Polen der eben geöffneten Ketten bezeichneten, doch fehlte es den Resultaten an der erwünschten genauen Uebereinstimmung wegen der zu raschen Veränderung der Ketten. Sogar bei den constanten Ketten schien zuerst der Erfolg weniger günstig, als nach der Genauigkeit der Mefsinstrumente erwartet werden durfte. Prüfte ich, bevor die Kette überhaupt geschlossen gewesen war, die el. Spannung, so fand ich sie meist gröfser als kurz nach der Unterbrechung des Stromes, wo dann erst nach und nach die alte Spannung ziemlich wiederkehrte. Da indessen eine Kette, nämlich die Daniell'sche, hiervon eine fast vollständige Ausnahme machte, so war zu vermuthen, dafs bei den übrigen von mir angewendeten constanten Ketten eine geringe Polarisation obwaltete, wodurch es dann, um genauer übereinstimmende Resultate zu erhalten, nöthig wurde, die Einrichtung so zu treffen, dafs nach Prüfung der elektromotorischen Kraft zwischen dem Oeffnen der Kette und der Uebertragung der El. an den Condensator ein möglichst geringes Zeitintervall liege.

§ 2.

Diefs bewirkte ich durch eine Wippe, wie sie in der Fig. 9, Taf. I abgebildet ist.

Auf einem Brette *b*, welches durch eine Stellschraube an einem Stativ in beliebiger Höhe befestigt werden konnte, waren zwei mit einigen Gelenken versehene Messingzangen durch Anwendung von Schellack isolirt aufgekittet. Vorn in den Zangen steckten die zu prüfenden Metalle, während das andere Ende jeder Zange zwei Quecksilbernäpfchen *n* trug. In den an das Brett geschraubten Trägern *s* fand

Digitized by Google

die Axe einer kleinen hölzernen Wippe ihre Stütze; die Wippe ward durch einen oben mit einer Bleikugel beschwerten Draht bewegt. Bei der in der Fig. 9, Taf. I angegebenen Stellung tauchten die Enden der besponnenen und theilweise um einander gewickelten Drähte *p,p* in die vorderen Quecksilbernäpfchen, so dafs der Strom seinen Weg durch den eingeschalteten Rheostaten und das Galvanometer nehmen mufste. Ward die Wippe hintenüber geneigt, so hoben sich die Drähte *p* aus dem Quecksilber, wodurch der Strom unterbrochen wurde, und die Drähte *q* tauchten sich in die hinteren Quecksilbernäpfchen. Diese Drähte *q* waren mit Schelllack auf die Wippe gekittet und liefen hinten in Oehsen aus zur Verbindung mit dem Condensator.

Es sollte nämlich bei diesen Versuchen nicht wie früher der eine Pol und die untere Platte mit der Erde und dann der andere Pol mit der Collectorplatte verbunden werden, sondern die Pole sollten mit den beiden isolirten Platten in Berührung treten. Man erhält auf diese letzte Art begreiflicher Weise dieselbe Ladung, als wenn man auf die erste Art operirt, oder wenn diefs auch theoretisch nicht genau wahr seyn kann, so fällt doch in der Praxis der Unterschied in die Gränze der Beobachtungsfehler. Es kommt darauf aber auch gar nichts an, denn jedenfalls müssen die in der Collectorplatte aufgehäuften Quantitäten der El. den Spannungen der verschiedenen Ketten proportional seyn, auch wenn man die beiden Pole mit beiden Platten verbindet und nur genau in allen Einzelnheiten immer auf dieselbe Weise verfährt.

Die Verbindung des Condensators mit den Polen der Kette wurde durch ziemlich dünne Drähte bewirkt, welche durch scharfes Umwickeln an den Haken der Platten befestigt waren, des Federns wegen in einigen Spiralwindungen fortliefen und mit Haken zum Einhängen in die Oehsen der Drähte *q* endigten. Um diese Verbindungsdrähte isolirt handhaben zu können, war an jeden eine kleine Lackstange mit leichtem Korkgriffe gekittet. Der Korkgriff des

Digitized by Google

zur Collectorplatte gehörigen Drahtes, welcher vor dem Heben dieser Platte aus der Oehse des Drahtes *q* ausgehängt werden sollte, ward durch einen am Gestelle des Condensators oben befestigten Fadens schwebend erhalten, damit nicht durch das Schwanken und Anschlagen des Drahtes an andere Gegenstände der Versuch gefährdet werde.

§ 3.

In folgender Reihenfolge ward nun manipulirt:

a. Vor dem Laden ward die Collectorplatte bis zur Berührung des Drahtes *d* (Fig. 8, Taf. I) gehoben und durch Anlegen des Ausladedrahtes des Elektrometers entladen. — Dieſs geschieht, weil, wenn die Platte längere Zeit auf der unteren isolirt liegt, während diese ableitend mit der Erde verbunden ist, häufig ein nicht unbeträchtliches Quantum El. in ihr sich ansammelt, eine Erscheinung, welche in Verbindung mit dem steht, was im § 5 des Aufsatzes über den Condensator gesagt ist.

b. Der Draht der unteren Platte hängt in einer der Oehsen der Drähte *q*. Ein in die Erde abgeleiteter Draht berührt den betreffenden Draht *q* und wird jetzt weggenommen, damit *q* und die untere Platte isolirt seyen.

c. Die Collectorplatte wird herabgelassen und genau auf die Condensatorplatte gesetzt, wobei natürlich jede Berührung derselben vermieden wird; zugleich bringt man das Elektrometer in schlagfertigen Zustand.

d. Der Verbindungsdraht der Collectorplatte wird, isolirt gehandhabt, in die Oehse des anderen Drahtes *q* gehängt.

e. Durch einmalige Bewegung der Wippe wird der Condensator geladen, wozu es hinreicht, den Strom $\frac{1}{2}$ Secunde zu unterbrechen. — Man muſs ja dahin sehen, daſs bei der Ladung des Condensators die Drähte *p* aus den Quecksilbernäpfchen wirklich herausgehoben werden, also der Strom unterbrochen sey. Tauchen die Drähte *p* und *q* zugleich ein, so bekommt man auch eine Ladung, jedoch eine solche, welche von dem Widerstande des Schlieſsungsbo-

Digitized by Google

gens der Kette abhängig ist und natürlich auch bei dem gröfsten Widerstande die Spannung der geöffneten Kette nie erreichen kann. Ueber die hierbei vorkommenden Gesetze werde ich mich nächstens äufsern. — Sollte bei der Neigung der Wippe der Condensator nicht geladen worden seyn, so liegt es meistentheils an einer ungenügenden Verbindung der Drähte in den Oehsen von *q*.

f. Der Draht der Collectorplatte wird aus der Oehse ausgehängt. — Es wäre dieses wohl nicht nöthig, und man könnte allenfalls auch beim Heben der Collectorplatte ihre Verbindung mit dem Drahte *q* bestehen lassen. Man würde aber dadurch unnöthiger Weise der in das Elektrometer übergehenden El. Eintrag thun und die Lackmasse, welche *q* isolirt, schädlicher Weise elektrisiren.

g. Vor dem Heben der oberen Platte wird der in die Erde verlaufende Draht wieder an den Draht *q* angelegt, mit dessen Oehse die untere Platte verbunden ist. — Diefs geschieht, damit diese Platte von ihrer El., so weit es die gehobene obere erlaubt, befreit werde und nicht einen überflüssig grofsen Theil in dieser binde und dem Elektrometer entziehe.

h. Endlich hebt man die Collectorplatte und verfährt zum Messen ihrer Spannung in der bekannten Weise.

Es mag kleinlich erscheinen, so speciell das Verfahren angegeben zu haben, ich habe es aber mit aus dem Grunde gethan, weil ich jetzt anführen mufs, dafs auch bei dieser Art zu laden der Condensator zu verschiedenen Zeiten und, wie ich glaube, je nach den Witterungsverhältnissen bald einmal eigensinnig zu Gunsten der positiven El. spricht, bald zu Gunsten der negativen.

Es versteht sich von selbst, dafs diejenige Messingzange, welche das positive der eintauchenden Metalle trägt, der Collectorplatte die negative El. zuführt.

§ 4.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah, da es sich hier nur um Vergleichungen verschiedener Ketten

Digitized by Google

ten handelte, nach der Wheatstone'schen Methode, d. h. es wurden bei jedem Versuche die Rheostatwindungen gezählt, welche in den Strom eingeschaltet werden mufsten, um die nicht astatische Nadel eines Galvanometers von 50 auf 45 Grad zu bringen. Obschon ich mit einem Mikroskope die Stellung der 3 Zoll langen Nadel auf dem getheilten Kreise beobachtete, blieb doch die Schärfe dieser Beobachtung hinter der Genauigkeit im Ablesen der eingeschalteten Drahtmasse weit zurück, da der Rheostat $\frac{1}{400}$ der Windung genau angab; einige Hundertel jedoch, wenn 18 Windungen das Maafs der elektromotorischen Kraft bildeten, eine sichtbare Verrückung der Nadel nicht herbeiführten. Bei hinter einander folgenden Messungen betrug die gröfste vorgekommene Schwankung $\frac{1}{75}$ der elektromotorischen Kraft, so dafs also im Ablesen des Standes der Nadel ein Fehler von 2 Minuten [1]) auf jeder Seite des Theilstriches gemacht seyn mufs, wenn man annehmen will, jene Kraft sey vollkommen constant gewesen. Diefs kann ich jedoch nicht voraussetzen, denn einmal habe ich die Versuche in der Regel schon eine halbe Stunde nach dem Eintauchen der Metalle begonnen, anderntheils documentirten sich kleine Schwankungen sehr bestimmt. Brachte ich rasch die Stellung der Nadel von 45 auf 50 Grad oder umgekehrt, so mufste bei einigen Ketten einige Zeit nachher eine kleine Correction am Rheostaten vorgenommen werden, so dafs regelmäfsig die elektromotorische Kraft etwas gröfser oder kleiner ausfiel, wenn zu ihrer Bestimmung eine längere oder kürzere Zeit gebraucht wurde, ein Beweis, dafs hier eine mit der Stromstärke veränderliche geringe Polarisation obwaltete. Besonders stark trat diefs Phänomen bei der unten in Nr. 2 aufgeführten Grove'schen Kette ein, bei welcher die Salpetersäure nur ein spec. Gew. 1,213 hatte und das Zink in Zinkvitriol stand. Man sieht auch, wie hier die Spannung der geöffneten Kette geringer

1) Svanberg (diese Ann. Bd. 73, S. 291) hat den Stand der Nadel bis auf $\frac{1}{4}$ Minute genau erkennen können, was Einrichtungen von grofser Vollkommenheit voraussetzt.

Digitized by Google

als die elektromotorische Kraft ausgefallen ist, worin ich den Beweis erblicke, dafs letztere aus den angegebenen Gründen zu grofs gefunden wurde. Dasselbe liefs sich bei der Bunsen'schen Kette unter Anwendung der schwachen Salpetersäure beobachten, und so wäre wohl auch die Frage, ob nicht bei der aus Silber in Cyankalium und Kupfer in Kupfervitriol construirten Combination ähnliche Ursachen die elektromotorische Kraft zu klein erscheinen liefsen.

Wo nun im Folgenden die elektromotorische Kraft angegeben ist, besteht die Zahl aus dem Mittel von 8 bis 10 Messungen, von denen etwa die Hälfte vor der Bestimmung der elektroskopischen Spannung durch den Condensator, die andere Hälfte nachher vorgenommen wurde.

§ 5.

Weil die Pole derselben geöffneten Kette verschieden starke Ladungen des Condensators herbeiführten, bei denen diefsmal beständig die positive El. etwas überwog, so sind allemal zwei Messungen an jedem der Pole angestellt. Das Mittel aus allen vier Messungen habe ich als die wirkliche Spannung angesehen.

Aufser dem Ausschlagswinkel bestimmte ich jedesmal die Torsion, welche erforderlich war, den Wagebalken auf 30° zu stellen, und theile, wie ich in dem Aufsatze über den Condensator versprochen habe, beide Resultate mit, unter dem Bemerken, dafs die dort angeführten Gründe auch hier zur Erklärung der Ungleichheit dienen, welche in einem Falle 0,01 von der Spannung der Kette erreicht. Man findet in den unten angegebenen Beobachtungen die durch den Ausschlagswinkel und die Tabellen bestimmte Spannung der Kette in der Spalte Tab. II, die durch die Torsionsversuche gefundene in der Spalte γt. Weil sowohl die Wurzeln aus den Torsionen, als auch die Zahlen der Tabelle II, so wie endlich die Zahlen, welche die elektromotorische Kraft ausdrücken, alle einen verschiedenen Maafsstab zur Einheit haben, sind, um die Zahlenresultate vergleichbarer zu machen, die Wurzeln aus den Torsionen

Digitized by Google

sämmtlich mit 1,0239, die durch den Ausschlagswinkel und die Tabellen bestimmten Werthe sämmtlich mit 1,8136 multiplicirt. Es ist also Folge dieser Multiplication, dafs die Resultate beim ersten Versuche ganz gleich lauten, während der Mangel an vollkommner Uebereinstimmung bei den folgenden in's Licht tritt.

§ 6.

Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Beschreibung der Kette.	Elektromotorische Kraft.	Spannung der geöffneten Kette.	
		Tab. II.	$V t$
1. Zink in Zinkvitriol — Platin in Salpetersäure von 1,357 spec. Gew. . .	28,22	28,22	28,22
2. Zink in Zinkvitriol, jedoch die Salpetersäure von 1,213 spec. Gew. . .	28,43	27,71	27,75
3. Zink in Zinkvitriol — Kohle in Salpetersäure von 1,213 spec. Gew. [1]) .	26,29	26,15	26,19
4. Zink in Zinkvitriol — Kupfer in Kupfervitriol [2])	18,83	18,88	19,06
5. *a.* Silber in Cyankalium — Kochsalz — Kupfer in Kupfervitriol	14,08	14,27	14,29
b. desgleichen, später	13,67	13,94	13,82
c. desgleichen, noch später	12,35	12,36	12,26

NB. Alles Zink unrein und nicht amalgamirt.

Ein Blick auf diese Zahlen wird hinreichen, den Satz, dafs *die elektromotorische Kraft der Spannung der frisch*

1) Mit concentrirter Säure gab die Bunsen'sche Kette ebenfalls eine elektromotorische Kraft über 28; zur Kohle bediente ich mich eines Prisma's, wie es zur Hervorbringung des Flammenbogens benuzt wird, jedoch schon sehr alt und verlegen war.

2) Der Controle wegen mag ein Versuch specialisirt werden, z. B. der 4te.
Elektromotorische Kraft: 18,96; 18,98; 18,75; 18,73; 18,77.
Spannung der geöffneten Kette:
Negat. Pol: Ausschlagsw. 66,5; L = +0,3; Torsion zu 30° = 334°; L = 0.
„ 67; „ +0,3; „ „ 347; „ 0.
Posit. Pol: „ 67,4; „ 0; „ „ 355; „ 0.
„ 67,3; „ 0; „ „ 350; „ 0.
Elektromotorische Kraft = 18,85; 18,83; 18,81.
Mittel der elektromotorischen Kraft = 18,835.
Mittel der nach den Luftströmungen corrigirten Ausschlagswinkel = 67,08;

Digitized by Google

geöffneten Kette proportional ist, aufser allen Zweifel zu setzen. Ist die Kette nicht frisch geöffnet, so fällt ihre Spannung in der Regel etwas gröfser aus, am wenigsten bei der Daniell'schen, wo die Prüfung vor dem ersten Schlusse der Kette die Spannung 19,15 lieferte, während unmittelbar nach dem Schliefsen die erste Bestimmung der elektromotorischen Kraft 19,17 und das Mittel der darauf folgenden fünf Messungen 19,04 betrug. Die Grove'sche Kette wird durch den Strom immer etwas geschwächt. Bei der Kette Nr. 1 war die Spannung vor dem ersten Schliefsen = 30,27, bei der Kette Nr. 2 sogar 32,25. Bei dieser letzteren zeigte sich aber am deutlichsten, dafs die Spannung der geöffneten Kette und die elektromotorische Kraft denselben Grund haben. Sobald nämlich die Kette geschlossen wurde, stiegen Blasen an der Platinplatte empor, die Spannung der jetzt momentan geöffneten Kette war nur noch 12,93, die elektromotorische Kraft, so gut sie bei der Unruhe der Nadel zu bestimmen war, 12,8. Plötzlich hörte die Gasbildung auf und die Galvanometernadel, welche auf 47° gestanden hatte, setzte sich in Bewegung und legte, ohne dafs in der eingeschalteten Drahtmasse das geringste geändert wurde, in 1 bis 2 Minuten den Weg bis 59° zurück. Damit war rücksichtlich der Triebkraft der Zustand eingetreten, wie ihn die Messungen in Nr. 2 angeben. Diese Erscheinung habe ich mehrmals beim Gebrauche der schwachen Säure beobachtet [1]).

Rinteln, im Mai 1848.

dazu als Zahl der Tabelle II 10,41; diese multiplicirt mit 1,8136 giebt 18,88.

Mittel der 4 Torsionen = 346,6; davon die Wurzel ist 18,62; diese multiplicirt mit 1,0239 giebt 19,06.

Eigentlich durfte weder das Mittel der Ausschlagswinkel noch das der Torsionen genommen werden; der durch diese kürzere Rechnung entstehende Rechenfehler bleibt indessen weit unter den Beobachtungsfehlern und ist bei so nahe zusammenliegenden Zahlen erlaubt.

1) Dieselbe Erfahrung wurde auch von mir gemacht. S. Anm. Bd. 53, Seite 444. P.

Digitized by Google

V. *Ueber die Veränderungen, welche die Höhe des Quecksilbers in Haarröhren mit der Temperatur erleidet; von M. L. Frankenberg.*

Bei allen Flüssigkeiten, deren Capillarität in höheren Temperaturen untersucht ist, nimmt sie mit der Zunahme der Temperatur ab, und zwar in weit stärkerem Maafse als das spec. Gewicht. (Erdmann, Journ. 1841. XXIII. 401 und Poggendorff Annalen, 1847. LXXII. 177.) Dafs dieses Gesetz auch bei schwer schmelzbaren Salzen bis in die Glühhitze hinauf seine Anwendung findet, geht aus den bekannten Erfahrungen am Löthrohr hervor, dafs sich die Kügelchen geschmolzener Salze von dem heifsen Ende des Platindrahtes entfernen. Aber alle diese Flüssigkeiten steigen im Haarröhrchen über den Spiegel auf. Wie sich aber das Quecksilber verhält, das sich in den Haarröhrchen niedriger stellt, konnte nur durch Versuche entschieden werden.

Ich verfuhr dabei auf die in den beiden genannten Abhandlungen beschriebene Weise. Ein Heberbarometer mit Armen von sehr ungleicher Weite tauchte in ein durchsichtiges Bade dessen Spiegel einige Zolle über dem des Quecksilbers in der weiten Röhre hinaus reichte. Die Calibrirung der Röhren und der Thermometer, die Mittel, dem Bade eine möglichst gleiche Temperatur zu geben, die Art der Ablesung durch einen perpendicularen, mit einem Fernrohr versehenen Maafsstab war genau wie früher: in der That sind die Versuche auch zu derselben Zeit (1843 und 1844) und ebenfalls unter Assistenz des Hrn. Hildebrand angestellt.

Aber die Anwendung des Quecksilbers in den Heberröhren statt einer benetzenden Flüssigkeit macht die Beobachtungen weit schwieriger und minder zuverlässig.

Bei gut genetzten Wänden mifst man bei Adhäsionsplatten und Röhren bekanntlich nicht mehr die Anziehung der Flüssigkeit zur Wand, sondern die Anziehung ihrer

Digitized by Google

Theile gegen einander, also die *Synaphie*, wie man diese von andern Cohäsionskräften verschiedene Kraft jetzt ziemlich allgemein zu nennen pflegt. Eine Veränderung in der Beschaffenheit der Wand, ein Ueberzug, der sich auf ihr bildet, wird unschädlich, sobald man nur die der Oberfläche der Flüssigkeit benachbarten festen Wände von Neuem benetzt hat. Nur wo dieses nicht möglich ist, treten Störungen ein, die Beweglichkeit wird geschwächt, und auch da, wo sie es nicht wird, nimmt die Flüssigkeit eine ihrem normalen Stande weit überlegene oder nachstehende Höhe an. Wäfsrige Lösungen von Kali, Schwefelsäure, Salzen und Weingeist, die an den Wänden der Röhre wahrscheinlich nach denselben Gesetzen verändert werden, wie bei dem Durchgange durch poröse Körper, sind diesem Nachtheile unterworfen. Indessen läfst er sich doch gewöhnlich heben, die Benetzung wird hergestellt und mit ihr die regelmäfsige Stärke der Synaphie.

Aber bei dem Quecksilber sind diese Störungen weit beträchtlicher, und wenn sie sich einmal eingestellt haben, gewöhnlich unheilbar. Sie sind zweierlei Art; sie bestehen nämlich entweder in einer Veränderung der Oberfläche, welche, ohne die Beweglichkeit zu verändern, die Capillarhöhe mindert oder mehrt, bald in einer wahren *Reibung*. Es ist bekannt, dafs man sogar das Barometer stets bewegen mufs, um die Reibung zu überwinden und den normalen Stand zu erhalten. Selbst in dem luftleeren Ende braucht die Oberfläche des Quecksilbers eine gewisse Zeit, ehe sie ihre normale Wölbung angenommen hat. Diese Reibung wird unter minder günstigen Umständen, besonders wenn die Zustände der Atmosphäre und die Temperatur wechseln, viel gröfser; sie hält in Barometerröhren dem Drucke von 250$^{mm.}$ und mehr das Gleichgewicht und tritt bei Versuchen in Haarröhrchen früher oder später fast immer in einer Stärke ein, welche die Fortsetzung der Versuche unmöglich macht.

Die Ursache liegt hier, wie in der torricellschen Leere, nicht in einer Oxydation des Quecksilbers, sondern wahr-

Digitized by Google

scheinlich in der Bildung einer Art von Quecksilbergallert. Das Quecksilber, das andere Körper nur in sehr geringer Menge aufzulösen oder zu absorbiren vermag, läfst sich leicht in Kügelchen zertheilen, welche durch feste oder flüssige Theilchen von einander getrennt sind. Haften nun die letzten am Glase, so wird dadurch zunächst das ihnen beigemengt fein vertheilte Quecksilber und von diesem wiederum die Quecksilbersäule um so stärker zurückgehalten, je gröfser die Oberfläche des an dem Glase haftenden Quecksilbers ist. Staubtheilchen, an denen es auch in der torricellischen Leere nicht fehlt, Wassertheilchen, die sich an jeder der Luft ausgesetzten Oberfläche finden, dienen also als Träger für das Quecksilber. Sie heben die Regelmäfsigkeit in der Gestalt der Quecksilberkuppe auf; der Rand, der in cylindrischen Röhren ein Kreis seyn sollte, wird gezackt und die Höhe der Säule selbst verändert.

Mit dieser Reibung hat übrigens die seit Huygens bekannte Eigenschaft des Quecksilbers in Barometerröhren eine bis zwei Atmosphären oberhalb des Normalstandes hängen zu bleiben, nichts gemein. Diese findet sich auch da, wo sonst keine Spur jener Reibung ist, sie beruht auf einer wirklichen Flächen-Anziehung (Prosaphie) des Quecksilbers zum Glase, und gehört mit den Donny'schen Versuchen am Wasser und den Anomalien beim Sieden zu *einer* Klasse.

Bei den Beobachtungen mit Haarröhrchen tritt noch eine von der Reibung unabhängige Störung ein. Die Beweglichkeit bleibt ganz ungehindert, aber dennoch nimmt die Höhendifferenz in den Schenkeln, ohne dafs die Temperatur sich beträchtlich ändert, bald einen viel höhern, bald einen geringern Werth an. In einer der ersten Versuchsreihen, die ich anstellte, sank die Differenz, als ich das Bad stetig von 13° auf 100° C. erwärmte, ziemlich regelmäfsig von 12,1 auf 10,2^{mm}, so dafs ich schon eine den Veränderungen der Synaphie durch die Temperatur entsprechende Abnahme der Kraft beobachtet zu haben glaubte, bis ich bei der Fortsetzung und Wiederholung des Versuches wahrnahm, dafs die Veränderung ganz unabhängig von der Tem-

Digitized by Google

peratur war. In einem andern Falle stieg die Differenz, die sich bisher regelmäfsig zwischen 8 und 9^{mm} bewegt hatte, bei einer Temperatur von 140 bis 155° C., binnen wenigen Minuten auf 13 bis 14^{mm} und erhielt sich eine Zeitlang auf dieser Höhe, obgleich die Beweglichkeit nichts zu wünschen übrig liefs, und sogar frisches Quecksilber nachgegossen wurde.

Während dieser starken, von der Temperatur nicht unmittelbar abhängigen Störungen blieb der Gang der kleinen an die Temperatur gebundenen Veränderungen der Höhe gewöhnlich unverändert, gerade so wie die relativen Bewegungen der Wassertheilchen in einem Behälter keine Unterbrechung erleiden, wenn die gesammte Wassermasse in eine Strömung versetzt wird.

Die Ursache liegt also nicht in einer Reibung, sondern in einer Veränderung der Anziehungskraft selbst, welche hier nur von einer Veränderung der Oberfläche des Glases und Quecksilbers herrühren kann. Man kennt jetzt diese zweiten, dem Auge unsichtbaren Schichten in mehreren Gebieten der Physik, im Galvanismus, im Spiel der Affinitäten, in der Wirkung des strahlenden Lichtes und der Wärme. Man hat, um die Anomalien zu erklären, die man zu finden glaubte, zu den abenteuerlichsten Theoremen gegriffen. Aber überall, wo die Beschaffenheit der Oberfläche von entscheidendem Einflusse ist, wird die Erscheinung geändert, sobald die Oberfläche eine Veränderung erleidet, und diese bleibt niemals aus, wo eine Oberfläche den Dämpfen von Wasser und anderen Flüssigkeiten oder auch nur der Luft ausgesetzt ist. Durch Liegen an der Luft verliert Platin die Fähigkeit Sauerstoff und Wasserstoff zu verbinden, und Glas und Metalle die, sich mit Wasser zu benetzen. Der Stoff, welcher, wie die hygroskopischen und andere Absorptions-Erscheinungen zeigen, in das Innere der Körper dringt und dort die Wandungen der Poren bekleidet — dafs er sie ausfülle, wie man gewöhnlich annimmt, ist unrichtig — lagert sich natürlich auch

Digitized by Google

an der äufseren Fläche ab und bringt hier Wirkungen hervor, die gerade bei den Adhäsions-Erscheinungen, deren erste Bedingung die unmittelbare Berührung der Körper ist, von gröfster Bedeutung seyn müssen.

Ich habe in meinen Versuchen diese Störungen möglichst zu vermeiden gesucht. Das Quecksilber war chemisch rein, die Röhren, namentlich die engen Schenkel, für jede Beobachtungsreihe erneut. Vor jedem Ablesen des Maafsstabes wurde das Quecksilber durch Neigen der Röhre in Bewegung gesetzt und wenn es sich träg zeigte, der Versuch abgebrochen. Zuweilen gofs ich sogar vor jeder einzelnen Beobachtung aus einer in demselben Bade stehenden Röhre frisches Quecksilber nach, wodurch in beiden Schenkeln bisher unberührte Theile des Glases mit der Quecksilber-Oberfläche in Berührung kamen. Jedoch half auch dieses nicht immer, und der gröfste Theil der Versuche zeigte zu grofse Unregelmäfsigkeiten, als dafs sich ein Resultat aus ihnen ableiten liefs.

Dieses war besonders in niedrigen Temperaturen der Fall; das der Luft ausgesetzte Glas ist auch in einer von der Sättigung mit Dampf weit entfernten Atmosphäre mit einer Wasserschicht bedeckt, welche sogar, wenigstens bei mehreren Arten von Glas, stark genug ist, um die Elektricität auf eine bemerkliche Weise zu leiten. Diese Schicht wird durch die Erhöhung der Temperatur verdünnt, entfernt, oder doch leichter vom Quecksilber verdrängt. Das Quecksilber, von dem man annehmen darf, dafs es in gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht unmittelbar mit dem Glase, sondern mit der dasselbe bedeckenden Wasserschicht in Berührung steht, wird, je mehr die Temperatur steigt, um so vollständiger mit dem Glase selbst in Berührung treten und dadurch schon, ganz abgesehen von der unmittelbaren Wirkung der Temperatur, eine Veränderung in dem Werthe der Prosaphie hervorbringen. Die Beobachtungen sind daher in niedrigen Temperaturen im hohen Grade schwankend und gewinnen erst in höheren Tempe-

Digitized by Google

raturen an Sicherheit, besonders in den über 100°, wo die hygroskopische Schicht auf dem Glase keinen nachtheiligen Einfluſs mehr zu üben scheint.

Ich habe schon bei den Versuchen über die Synaphie der benetzenden Flüssigkeiten angeführt, daſs die Heberröhren zwar vorzüglich geeignet sind, die Veränderung, welche die Temperatur hervorbringt, nachzuweisen, daſs aber theils die Schwierigkeit bei der Correction des Meniscus in der weiten Röhre, theils die Unmöglichkeit, sich von der Gestalt des Querschnittes der engen Röhre zu überzeugen und dadurch die sich findende Abweichung vom Cylinder in Rechnung zu bringen, die Anwendung einer andern Methode verlangt, wenn es gilt den *absoluten* Werth der Synaphie bei der Temperatur der Atmosphäre zu bestimmen. Bei dem Quecksilber sind jedoch die aus anderen Ursachen entspringenden Fehler so groſs, daſs die Abweichungen, welche der Mangel an Cylindricität u. s. w. hervorbringen kann, dagegen verschwinden.

Nach Gay-Lussac's (*Poisson nouv. Théor.* 290) Beobachtungen wird die Höhe des Quecksilbers unter dem allgemeinen Spiegel für Röhren von 1^{mm} Radius, bei 12°,5 C. zu 4,57 berechnet, was bei 0° nach der von mir gefundenen Correction für die Temperatur etwa 4,50 seyn wird.

Aus Bouvard's (*Poisson nouv. Théor.* 288) Beobachtungen ergiebt sich unter denselben Voraussetzungen 4,68.

Avogadro (*Ann. Ch. Phys.* 1837. *LXIV,* 410 ff.), der aber seine Röhren sehr schlecht calibrirt hat, giebt etwa 4,1^{mm}.

Bei 0° selbst habe ich nicht beobachtet. Die niedrigsten Temperaturen bei dem Beginn der Versuche, wie die Wärme noch keine Veränderung hervorgebracht haben konnte, betrugen 12 bis 20° C. Reducirt man die Beobachtungen nach dem unten angegebenen Coëfficienten auf 0°, so ergeben sich sehr mannigfaltige Werthe von 3,78 bis 4,91. Indessen ist es nicht der mittlere Werth dieser Extreme, sondern 4,4 bis 4,5, den ich für den bei einem mittlern Zustande der Atmosphäre und des Glases norma-

Digitized by Google

len Werth halten möchte, also ungefähr wie Gay-Lussac [1]).

Diese Gröfse nimmt aber mit dem Steigen der Temperaturen *beträchtlich zu.*

Ich werde im Folgenden nun die schon reducirten Werthe geben. Wenn d das Intervall der Spiegel in den Axen der beiden Arme der Heberröhre ist, und M der beobachtete Meniscus des Quecksilbers, so setze ich, da es dabei auf ein paar Hundertel Millimeter nicht ankommt, den auf Röhren von 1^{mm} Radius reducirten Werth der Prosaphie

$$D = \frac{Rr}{R-r}(d - \tfrac{1}{2}M)$$

R und r sind die Radien der weiten und der engen Röhre. Das Gewicht des Meniscus schien mir nämlich einem Cylinder von der Weite der Röhre und einer der Hälfte des Meniscus gleichen Höhe sehr nahe zu kommen.

Von den in höheren Temperaturen angestellten Beobachtungen will ich die folgenden zwei ausheben. Beide Röhren standen in demselben Bade, und die Temperatur wurde während der Ablesung so gleichförmig erhalten, dafs sie höchstens $0^{o}2$ variirte. Um die Uebersicht zu erleichtern, habe ich für beide Röhren diejenige Temperatur genommen, welche zwischen den Ablesungen der Röhren beobachtet wurde.

1) $r = 0{,}4260$; 2) $r = 0{,}3072^{mm}$.
2) $R = 8{,}22$ $R = 6{,}44^{mm}$.

Temp. C.	D. (1) beobachtet	D. (2) beobachtet	D. (1) berechnet
107,9	4,54	4,54	4,549
115,2	59	59	588
124,2	64	66	635
134,8	69	69	691
142,0	73	75	729
153,3	78	—	789
163,4	84	85	843
148,1	76	78	762
130,3	67	67	668
116,7	59	63	594

1) Gellert (*Comment. Petrop.* 1740. *XII.* 243) hat die Capillarität von möglichst stark erhitztem Blei in Glasröhren untersucht. Seine Angaben führen auf $D = 16{,}4^{mm}$ unter dem Spiegel.

Digitized by Google

Die Gleichung, die blofs aus der ersten Reihe berechnet worden, ist

$$D_t = 3{,}978 + 0{,}00529\,t$$
$$= 3{,}978\ (1 + 0{,}001329\,t)$$

D_0 würde also $= 3{,}978$ seyn, was jedoch wegen der grofsen Entfernung zwischen 0° und den beobachteten Temperaturen unsicher ist. Zuverlässiger ist der Werth für 100°

$$D_{100} = 4{,}507.$$

In Temperaturen unter 100° hat keine der vielen Beobachtungen, die ich angestellt habe, eine gleiche Regelmäfsigkeit ergeben, am meisten noch in den höheren Graden. Eine ziemlich gut stimmende Reihe war folgende:

$$r = 0{,}2415$$
$$R = 4{,}33$$

Temp. C	D beobachtet	D berechnet
13,6	4,10	4,129
29,0	25	218
43,8	30	304
80,1	52	514
96,4	59	609

Berechnet nach

$$D_t = 4{,}050 + 0{,}00579\,t$$
$$= 4{,}050\ (1 + 0{,}001430\,t)$$

also für

$$0° = 4{,}050$$
$$100° = 4{,}629$$

In andern Versuchen hatte der Coëfficient von t wenig abweichende Werthe, z. B. $= 0{,}00129$. Ueber die Veränderungen, welche er mit der Temperatur erleidet, d. h. über den Coëfficienten von t^2, der sich für die Synaphie gut bestimmen liefs, läfst sich also hier nichts entscheiden.

Die drei hier ausführlicher gegebenen Beobachtungsreihen geben für D_0 Werthe, die nicht weit von 4,0 entfernt sind, also beträchtlich kleiner sind als die, welche oben für den mittleren Zustand der Atmosphäre angegeben sind. Sie beziehen sich aber auch, was namentlich von den Versuchen in hohen Temperaturen gilt, auf sehr trocknes Glas, während jene dem Einflufs der hygroskopischen Wasserschicht unterworfen waren.

Digitized by Google

Den Veränderungen, welche diese hygroskopische Wasserschicht an der Oberfläche des Glases durch die Temperatur erleidet, schien am leichtesten durch Wasser selbst begegnet werden zu können, dafs man in beiden Schenkeln auf das Quecksilber brachte. Die Höhe der Wassersäulen wurde in jedem Schenkel besonders gemessen und die Differenz, welche, da sie von beinahe gleicher Gröfse waren, wenige Millimeter betrug, auf eine Quecksilbersäule reducirt.

War a die Höhe der Wassersäule in der Axe des weiten Schenkels, minus der im engen Schenkel, M und M' die Menisken des Quecksilbers und des Wassers und r der Radius der engen Röhren, so war die reducirte Höhe der Wassersäule

$$a + \tfrac{1}{2} M + \tfrac{1}{3} M' - \tfrac{1}{3} r$$

welche dann durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividirt werden mufste. Der Quotient zu der beobachteten relativen Höhe des Quecksilbers in der Axe des weiten Schenkels addirt, gab die oben mit d bezeichnete reducirte Quecksilberhöhe. Wurde nun dieser Werth in die eben für D gegebene Formel eingetragen, so war dadurch auch die Prosaphie des Quecksilbers in einer vom Wasser benetzten Röhre mit einer für Beobachtungen dieser Art hinlänglichen Genauigkeit gefunden.

Dieses Verfahren ergab in der That eine etwas gröfsere Genauigkeit als die Versuche in trockenen Röhren, obgleich auch diese noch weit von derjenigen entfernt war, die sich bei der Anwendung benetzender Flüssigkeiten erreichen liefs. Die Werthe für D, nach der annähernd bekannten Correction für die Temperatur aus den 0° am nächsten stehenden Temperaturen berechnet, ergaben:

$$D_0 = 4{,}5 \text{ bis } 4{,}9$$
$$D_{100} = 4{,}8 \text{ bis } 5{,}2$$

also etwas höher als für trockene Röhren. Gay-Lussac (*Poisson Théorie, p.* 146) giebt

für Quecksilber mit Wasser 4,57
Quecksilber mit Alkohol 4,90

Setzt man $Dt = D_0 (1 + \alpha t)$, wo α der Coëfficient der

Digitized by Google

Ausdehnung für 1° C. ist, so ist α in verschiedenen Versuchen = 0,00123 bis 0,00140, also ungefähr ebenso grofs wie in trockenen Röhren.

Ich wandte auch Steinöl an, das viel besser netzt als Wasser und daher dem Uebelstande weniger ausgesetzt war, dafs man bald die Anziehung von Quecksilber zum Wasser, bald die von Quecksilber zum Glas maafs, von dem das Wasser durch das Quecksilber abgedrängt war. Die Capillarhöhe nahm einen ziemlich regelmäfsigen Gang, der sich gut durch

$$D_t = D_0 (1 + 0{,}00197\, t)$$

darstellen liefs. Der Werth von D_0 aber war so auffallend niedrig, nämlich 2,55, dafs ich einen Irrthum bei dem Calibriren befürchte.

Um auch höhere Temperaturen erreichen zu können, brachte ich eine concentrirte Chlorzinklösung auf Quecksilber an. Auch hier trat eine Zunahme des Capillarstandes in höheren Temperaturen ein: aber die Störungen liefsen keine Berechnung des Coëfficienten zu.

In allen diesen Beobachtungen habe ich auch die Höhe des Meniscus abgelesen, der stets stark gewölbt war, während er, wie bekannt, in dem langen Arme des Barometers oft sehr flach, ja concav wird. Wäre der Zustand der Glaswand in den Schenkeln der Heberröhren ganz übereinstimmend, so würden, wenn die Weite der Röhren bekannt ist, der Meniscus und die Capillarhöhe sich aus einander ableiten lassen. Dieses ist aber der Fall nicht. Der Meniscus nimmt von dem Capillarstande ganz unabhängige Werthe an; er mufs daher, wenn man seinen Einflufs berücksichtigen will, stets selbst beobachtet werden. Seine Höhe ist natürlich ebenfalls von der Temperatur abhängig. Aber diese Veränderung ist praktisch von keiner Bedeutung im Vergleich mit denjenigen, die man nicht in Rechnung ziehen kann und die so stark sind, dafs sie den Vortheil, den man sich von der Einführung der Heberbarometer versprach, gänzlich aufheben. Man hoffte dadurch die Correction wegen des Meniscus unnöthig zu machen, man

Digitized by Google

empfahl sogar verschiedene Hülfsmittel, um die Röhrentheile in der Nähe der beiden Enden der Quecksilbersäule von gleicher Weite zu erlangen. Aber wenn dieses auch vollständig erreicht wäre, so wäre damit die Verschiedenheit der Menisken noch nicht aufgehoben, die namentlich im offenen Schenkel veränderlich sind. In dem langen Schenkel des Barometers ist zwar die Wölbung in verschiedenartig bereiteten Instrumenten von sehr ungleicher Höhe, bleibt aber, so weit meine Erfahrungen reichen, so lange constant, als das Instrument selbst luftleer bleibt. Die Einführung des Heberbarometers ist daher, wie ich glaube, kein Gewinn für die Wissenschaft.

Was die Veränderung des Capillarstandes bei dem Steigen der Temperatur betrifft, so erscheint es auf den ersten Blick sehr merkwürdig, dafs sie bei heterogenen Körpern, wie Glas oder Wasser und Quecksilber, in einer Zunahme der Differenz besteht, während diese abnimmt, wo blofs homogene Körper, z. B. Wasser und die mit Wasser benetzte Glaswand, in Berührung treten. Wir haben also in jenem Falle eine Ausnahme von der bis jetzt allgemein gültigen Regel, dafs die Intensität der Cohäsionskraft sinkt, wenn die Temperatur steigt. Aber die Anomalie verschwindet, wenn man die Erscheinung genauer untersucht. Die Stellung der Flüssigkeit in nicht benetzten Wänden ist nämlich ein von mehreren Ursachen abhängiges Resultat.

Man weifs seit Clairaut, dafs die Erniedrigung des Quecksilberstandes in engen Röhren proportional $m - 2n$ ist, worin m gröfser ist als $2n$. m ist die Synaphie, n eine von der Anziehung des Quecksilbers zum Glase abhängige Gröfse. Wenn also $m - 2n$ zunimmt, so kann dieses von einer Zunahme von m und einer Abnahme von n herrühren. Die Synaphie m nimmt aber, wie wir jetzt wissen, mit dem Steigen der Temperatur ab, also mufs die Abnahme von $2n$ noch stärker seyn, wie die von m. Es tritt also in der That auch hier, wie in allen übrigen Cohäsionserscheinungen, eine Abnahme der Intensität, und zwar wahrlich eine sehr rasche ein, wenn die Temperatur wächst.

Digitized by Google

Es wäre von Interesse, die Gröfsen m und n einzeln zu berechnen. Es könnte diefs auf mehrfache Weise geschehen, indem es drei durch Beobachtungen zu findende Gröfsen giebt, von denen je zwei zur Bestimmung von m und n hinreichen, nämlich die Capillarhöhe, aus welcher sich $m - 2n$ ableiten läfst, der *constante* Winkel ω für den $\sin \frac{1}{2} \omega = \sqrt{\frac{n}{m}}$ ist, in dem sich die beiden Körper treffen, und endlich die unmittelbare Bestimmung von m selbst.

Der Winkel ω ist in weiten Röhren vielleicht bis auf ein paar Grad genau zu messen. Er wurde von Laplace nach Bouvard's Beobachtungen zu 48 Centigraden, also $43\frac{1}{5}$ unserer gewöhnlichen Eintheilung, angenommen, von Poisson nach Gay-Lussac's Beobachtungen zu $45\frac{1}{2}°$. Aber die Höhe des Meniscus ist in weiten Röhren nicht geeignet, um als Basis einer genauen Rechnung dienen zu können, und in engen Röhren, wo die Capillarität eine besser zu messende Wirkung hervorbringt, ist wiederum der Winkel nicht zu messen, und wenn man eine enge Röhre in ein weites Gefäfs stellen oder mit einer weiten Röhre verbinden wollte, um in dem einen den Miniscus, in dem andern die Capillarhöhe zu messen, so würde nichts dafür bürgen, dafs die Anziehungen an beiden Orten von denselben Constanten abhängen.

Uebrigens ist auch die Gröfse des Winkels in hohem Grade veränderlich. In dem Vacuum des Barometers ist er in der Regel weit gröfser als 45°, zuweilen 70°, und erreicht und überschreitet sogar 90°, d. h. die Quecksilberfläche wird horizontal oder gar concav.

Bei der Bestimmung der Gröfse von m, d. h. der *Synaphie* des Quecksilbers, das, wenn es rein ist, immer dieselben Anziehungskräfte haben mufs, kann ein solches Schwanken nicht stattfinden; aber hier sind die Messungen schwierig. Man kann nun von Quecksilber benetzbare Metalle anwenden, aber diese werden, wenn nicht sehr reine Platinflächen davon eine Ausnahme macheu, zugleich benetzt und aufgelöst. Bei Silber, Gold und den elektropositiveren Me-

Digitized by Google

tallen sind wenigstens Benetzung und Auflösung immer gleichzeitig. Dadurch wird nicht nur die Oberfläche und die Gestalt des festen Metalles verändert, was vielleicht ohne grofsen Nachtheil wäre, sondern auch das Quecksilber selbst; denn so wenig Metall es aufgelöst haben mag, es verliert dadurch an Beweglichkeit und macht nicht nur die Versuche in engen Röhren, sondern auch die an Adhäsionsplatten unsicher.

Guyton-Morveau (*Journ. de Phys.* 1773. 1. 168) theilt einige Versuche mit Platten von amalgamirtem Metalle mit. Sie führen auf $D = 4{,}60$.

Avogadro's (*Ann. Chim. Phys.* 1837. 409 *ff.*) Beobachtungen in kupfernen Haarröhrchen führen auf $D = 5{,}52$.

Wollte man diese Angaben mit den von Gay-Lussac und mir gefundenen Werthen für $m - 2n$ combiniren, so würde man für n unmögliche oder doch sehr unwahrscheinliche Werthe finden; aber weder Morveau's noch Avogadro's Versuche sind zahlreich und genau genug. Man mufs, wenn man Röhren anwenden will, diese genau calibriren und von ihnen, so wie von den Adhäsionsplatten, mehrere von verschiedenen Metallen und Dimensionen besitzen, um den Einflufs des Quecksilbers auf die Metalle kennen und beseitigen zu lernen.

Eine bisher noch nicht angewendete Methode besteht in der Anwendung einer weiten oben verschlossenen, kurzen Röhre oder einer Schale, die man mit Quecksilber füllt, beim Umdrehen damit sperrt, und nun ganz wie eine Adhäsionsplatte von der Quecksilberfläche abzureifsen sucht. Die Kraft, die hierbei zu überwinden ist, ist die Anziehungskraft der Quecksilbertheile gegen einander; und der Einflufs des Gefäfsringes würde sich durch Rechnung oder durch die Vergleichung von verschiedenen Röhren eliminiren lassen. Dieses Verfahren ist bei allen Flüssigkeiten anwendbar und müfste auch, wenn es sich bewähren sollte, bei dem Wasser dieselben Resultate geben, wie die Adhäsionsplatten.

Digitized by Google

Wenn man einen Quecksilbertropfen in einer Glas- oder Metallschale stark erhitzt, so wird er, dem Augenscheine nach, der Kugel ähnlicher; der Berührungswinkel zwischen ihm und der Schale wird gröfser. Beim Glühen der Schale nimmt er vollkommen die Eigenschaften des Tropfens im Leidenfrost'schen Versuche an. Er siedet nicht; aber er rollt oder springt heftig hin und her, verdampft stark und wird dadurch immer kleiner. Sogar auf Silber und Kupfer behält er diese Bewegung eine Zeitlang bei, ohne sich mit ihnen zu amalgamiren. Nach einiger Zeit, vielleicht durch Vermittelung von Staubtheilchen, fixirt sich zuweilen das Quecksilber auf dem Metall, bleibt aber, wenn dieses fortwährend erhitzt wird, rund, zieht das Metall in sich hinein, und es bleibt zuletzt ein kugelähnliches Amalgam zurück, das nur eine sehr kleine Berührungsfläche mit der Metallschale hat.

Kühlt sich dagegen das Metall, während das Quecksilber darauf rollt, ab, so zerfliefst diefs, siedet und amalgamirt sich (s. *meine* Cohäsionslehre 1835, S. 128).

Das Verhalten des Quecksilbers in der glühenden Silberschale ist also ganz demjenigen des Wassers gleich, und in der That rührt es auch in beiden Fällen von denselben Ursachen her.

Der Leidenfrost'sche Versuch war lange Zeit ein Räthsel für die Physiker und ist auf die verschiedenste Weise erklärt worden. Die seltsamste Erklärungsweise verdanken wir aber Hrn. Boutigny, der in einem starken Oktavbande unter dem Titel: *Nouvelle branche de Physique ou études sur les corps à l'état sphèroidal* 1847 (zweite Auflage) und in einer Menge von kleinen Aufsätzen eben nichts als den alten Leidenfrost'schen Versuch behandelt.

Den Zufall, der ihn diesen Versuch erst in späten Jahren kennen lehrte, erzählt er ganz eben so, wie die Compendien die Anekdoten von der Hängeleuchte und dem Apfel bei Galilei und Newton, und in der That ist seine Entdeckung, wenn auch der Versuch selbst bekannt war, nicht minder wichtig, als die der Gravitation. Der *éta*

Digitized by Google

sphèroidal, d. h. die Tropfenform der Flüssigkeit in der heifsen Schale, ist nichts geringeres, als ein neuer, den drei bekannten als vierter an die Seite zu stellender Aggregatzustand, in welchem die Gesetze der Wärmevertheilung ganz andere sind, als in den bisher bekannten. Der Tropfen hat eine ganz bekannte, dem Siedpunkte etwas nachstehende Temperatur. Er schwebt frei in der Luft, denn zwischen ihm und der Schale ist eine Abstofsung, welche die Berührung, das Zerflieſsen, auch jede chemische Einwirkung verhindert. Dieses Schweben wird bewiesen durch eine Kerze, welche man durch den Zwischenraum von Schale und Tropfen hindurch sieht, durch die Abwesenheit der chemischen Wirkung, durch die Unterbrechung, welche nach Peltier der galvanische Strom erleidet.

Eine so neue und wichtige Kraft, wie diese, läfst natürlich auch die wichtigsten Anwendungen auf die gesammte Naturwissenschaft zu, und wirklich erklärt Boutigny dadurch auch so ziemlich Alles, was den Physikern oder doch wenigstens ihm selbst unerklärlich schien, von den mikroskopischen Infusorien und Krystallen hinauf bis zu den meteorologischen Processen, von den Explosionen der Dampfkessel bis zur Entstehung der Himmelskörper.

Es ist nicht mehr als billig, dafs wir bei dieser unermefslichen Wichtigkeit für die Theorie den Mangel an guten Beobachtungen mit Nachsicht beurtheilen müssen. Denn unter diesen finden wir wohl einige hübsche Collegienversuche, einige Modificationen, alte, dem Physiker längst bekannte Beobachtungen, aber auch nicht eine, die uns eine bisher unbekannte Seite der Erscheinung darbieten könnte.

Der Leidenfrost'sche Versuch erscheint so seltsam, weil ein *oberhalb* der erhitzten Körper befindlicher Tropfen die Einwirkung der Wärme so lange widersteht. Aber die Luftströmung, welche die Fortpflanzung der Wärme nach oben so sehr erleichtert, findet in dem Versuche nicht statt. Die Entwickelung des Dampfes selbst verhindert die Mittheilung der Wärme durch die Luft und beschränkt daher

Digitized by Google

auch die von der Schale ausgehende Strahlung, welche keine gröfsere Wirkung ausüben kann, als wenn der Tropfen seitwärts an einem Glasstäbchen hinge. Die Berührung des Tropfens und der Schale kommt dabei wenig in Betracht; denn diese findet nur in einer sehr kleinen und beständig wechselnden Fläche statt und bei einem kleinen Tropfen auch nur in sehr kurzem Zeitraume, indem er durch die starke Entwickelung des Dampfes gehoben, beständig auf der heifsen Unterlage umherhüpft. Kleine Tropfen erhalten sich daher auch verhältnifsmäfsig länger als grofse, ehe sie verdampft sind.

Dafs die Verdampfung das wichtigste Element im Leidenfrost'schen Versuche ist, geht schon aus der keine Ausnahme erleidenden Regel hervor, dafs die Temperatur, bei welcher die Erscheinung eintritt, ausschliefslich abhängig ist von dem Siedpunkte der Flüssigkeit. Sie tritt fast bei 0° ein, wenn der Siedpunkt sehr niedrig ist, und erst in der Nähe der Glühhitze, wenn er, wie bei dem Quecksilber, sehr hoch ist. Die Zersetzung, welche viele der mit heifsen Körpern in Berührung tretenden Flüssigkeiten erleiden, so wie überhaupt die chemischen Eigenschaften derselben, modificiren die Erscheinungen nur wenig, welche sämmtlich nur Resultate der Verdampfung sind oder der durch die Verdampfung hervorgebrachten Bewegung.

VI. *Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Thomas Andrews.*

(Schlufs von S. 50.)

III. Verbindungen mit Chlor.

Die meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden mit trocknem Chlorgase angestellt Die zu verbindende Substanz, eingeschlossen in ein zugeschmolze-

Digitized by Google

nes und sehr zerbrechliches Glaskügelchen, wurde zunächst in das Glasgefäfs gebracht, welches das Gas aufnehmen sollte. Dann wurde dieses Gefäfs durch Verdrängung mit reinem und trocknem Chlor gefüllt und darauf mit einem trocknen Kork verschlossen, durch welchen eine kleine, nach aufsen in eine kapillare Spitze auslaufende Glasröhre ging. Nachdem das Chlor die Temperatur der äufseren Luft erlangt hatte, wurde die kapillare Oeffnung hermetisch versiegelt. Während dieser Zeit wurde die Oberfläche des Korks durch das Chlor angegriffen; allein sorgfältige Versuche erwiesen, dafs die hernach vom Kork absorbirte Menge des Gases ganz unbedeutend war, wenigstens während der Dauer des Versuchs.

Das so vorbereitete Glasgefäfs wurde in ein Kupfergefäfs gebracht, welches als Calorimeter diente und dem zu den Versuchen über die Gasverbindungen angewandten ähnlich, jedoch kleiner als dieses war. Diefs Calorimeter wurde wie zuvor in einem cylindrischen Gefäfse von Weifsblech aufgehängt. Ehe der Apparat in den Rotationscylinder gebracht wurde, bestimmte man die Temperatur des Wassers. Der ganze Apparat wurde dann rasch erschüttert, um das Glaskügelchen zu zerbrechen, hierauf sogleich in den Rotationscylinder versetzt und darin fünf und eine halbe Minute bewegt. Nachdem die Endtemperatur beobachtet worden, wurde die Rotation noch eine Minute fortgesetzt, und der Versuch nicht eher für genau gehalten, als bis das Thermometer hernach einen geringen Wärmeverlust anzeigte. Endlich wurde das Glasgefäfs unter Wasser umgekehrt, die Capillarspitze der Röhre abgebrochen und das Gewicht des eingedrungenen Wassers (nach gehöriger Ajustirung der Niveaux) ermittelt. Die rückständige Luft betrug gemeiniglich nicht mehr als ein oder zwei Procent des Ganzen, und war allemal frei von dem geringsten Chlorgeruch.

Die Bestimmung der bei Verbindung des Kaliums mit Chlor entwickelten Wärme hatte experimentelle Schwierigkeiten, welche eine Zeitlang unbesiegbar zu seyn schienen, zuletzt aber durch eine neue Form des Apparats überwun-

Digitized by Google

den wurden. Die Schwierigkeit entspringt hauptsächlich aus der Intensität der bei der Verbindung erzeugten Wärme, welche so grofs ist, dafs kein Glasgefäfs ihr ohne Zerspringen widerstehen kann. Da ich früher beobachtet hatte, dafs vollkommen trocknes Chlorgas in der Kälte nicht die geringste Wirkung auf Kupfer und Zink ausübt, so fiel mir bei, dafs der Versuch vielleicht gelingen möchte, wenn zur Aufnahme des Chlors ein Messinggefäfs statt des Glasgefäfses genommen würde. Wirklich gelang der Versuch vollkommen, als er mit der erforderlichen Vorsicht angestellt wurde. Das Chlor mufs jedoch mit der gröfsten Sorgfalt getrocknet seyn und das Messinggefäfs durch aufgeschliffenen Deckel, ohne Dazwischenkunft von Leder, verschlossen werden. Der Apparat ist in Fig. 6, Taf. I abgebildet. Im Deckel *b* sitzen zwei Kupferröhren, mittelst welcher das Gefäfs mit Chlor gefüllt wird. Es wird an seinem Ort mittelst einer Kuppelschraube *c* befestigt. Sobald die Luft durch den Strom von Chlor ausgetrieben ist, werden die Enden der Kupferröhren durch kleine Kupferstifte verschlossen, die durch Kautschuck-Ueberzüge festgehalten werden. Beim Füllen des Messinggefäfses mit Gas wurden zwei ähnliche Glasgefäfse mit demselben verbunden, einem auf jeder Seite, so dafs sie sich durch denselben Gasstrom füllten; und die Reinheit des in dem intermediären Messinggefäfs enthaltenen Chlors wurde durch Analyse des in den beiden andern Gefäfsen befindlichen Gases ermittelt.

Die zur Verbindung bestimmte Substanz wurde allemal in bedeutendem Ueberschufs angewandt; und durch die beständige Bewegung ging das Chlor in sehr kurzer Zeit gänzlich in die Verbindung ein.

Die aus directer Beobachtung hergeleitete Formel für die bei diesem Apparat erforderliche Berichtigung des wärmenden oder abkühlenden Einflusses der Luft war (wenn *a* wie zuvor den Unterschied der Temperaturen des Apparats und der Luft ausdrückt) die folgende:

$$V = \mp m\,(a \pm 0°{,}5)\,0°{,}01.$$

Digitized by Google

Beim Gebrauche dieser Formel ward angenommen, dafs der Apparat eine Minute lang die Anfangstemperatur und drei Minuten lang die Endtemperatur besafs.

Kalium und Chlor.

In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Volum des (trocknen) Chlors in Cubikcentimetern.

	1	2	3	4
M	80,3 C.C.	80,4	80,6	80,4
B	30″,00	29,63	29,48	29,12
T	8°,6	12°,4	12°,8	10°,8
E	1°,5	1°,5	1°,9	1°,6
J	3°,00	2°,95	2°,92	2°,86
Jc	3°,01	2°,96	2°,95	2°,88
W	215,4 Grm.	218,3	218,4	220,4
V	23,8 Grm.	23,8	23,8	23,8
Hieraus	9218	9374	9380	9344

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Kalium . . **9329**
einem Gramm Chlor mit Kalium . **2943**
einem Gramm Kalium mit Chlor . **2655**
einem Aequivalent Chlor mit Kalium **13008**

Das angenommene Aequivalent Chlor ist sein Atomgewicht gegen das von Sauerstoff = 1.

Zinn und Chlor.

	1	2	3	4
M	132,2 C.C.	143,1	135,1	140,4
B	30″,03	30,03	30,03	29,90
T	10°,6	10°,8	12°,2	13°,2
E	0°,9	1°,3	1°,3	1°,3
J	2°,21	2°,47	2°,34	2°,28
Jc	2°,20	2°,48	2°,35	2°,29
W	144,4 Grm.	136,0	132,9	144,4
V	22,5 Grm.	22,5	22,5	22,5
Hieraus	2874	2843	2803	2857

Mithin erhalten wir für die Wärme, entwickelt bei Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zinn . . . 2844

Digitized by Google

einem Gramm Chlor mit Zinn . . 897
einem Gramm Zinn mit Chlor . . 1079
einem Aequivalent Chlor mit Zinn . 3966

Die bei dieser Reaction gebildete Verbindung war $Sn\,Cl_2$

Antimon und Chlor.

	1	2	3	4
M	126,3 C.C.	149,6	137,6	131,5
B	29″,09	30,28	30,06	30,08
T	4°,5	6°,7	9°,1	8°,1
E	1°,1	1°,9	1°,4	1°,4
J	2°,21	2°,74	2°,40	2°,32
Jc	2°,21	2°,77	2°,41	2°,33
W	128,6 Grm.	124,8	127,6	131,6
V	21,8 Grm.	21,9	21,1	19,5
Hieraus:	2739	2748	2680	2743

Die bei diesen Versuchen gebildete Verbindung war eine starre krystallinische, leicht schmelzbare. Auf Zusatz von Wasser entstand ein weifser unlöslicher Niederschlag. Als aber statt des Wassers eine Lösung von Weinsäure genommen ward, löste sich der zuerst entstandene Niederschlag vollkommen wieder auf. Es war daher Antimonchlorid $Sb\,Cl_3$. Das von R. Rose beschriebene Hyperchlorid bildete sich nicht in merklicher Menge.

Wir erhalten also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von

einem Liter Chlor mit Antimon . . 2726
einem Gramm Chlor mit Antimon . 860
einem Gramm Antimon mit Chlor . 707
einem Aequivalent Chlor mit Antimon 3804

Arsen und Chlor.

	1	2	3	4
M	138,7 C.C.	145,1	150,0	134,1
B	29″,40	29″,45	29″,92	30″,08
T	6°,9	7°,0	6°,3	10°,6
E	1°,7	1°,7	1°,4	0°,8
J	1°,90	1°,93	2°,06	1°,78
Jc	1°,93	1°,96	2°,07	1°,77
W	132,6 Grm.	140,2	134,9	141,8
V	21,1	21,1	21,1	22,5
Hieraus:	2230	2271	2202	2227

Digitized by Google

Die gebildete Verbindung war flüssig und zersetzte sich auf Zusatz von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure, ohne Bildung einer Spur von Arsensäure. Sie war daher Arsenikchlorid $As\,Cl_3$.

Wir haben also für die Wärme entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Arsen . . .	2232
einem Gramm Chlor mit Arsen . .	704
einem Gramm Arsen mit Chlor . .	994
einem Aequivalent Chlor mit Arsen .	3114

Quecksilber mit Chlor.

Diefs Metall verbindet sich langsamer als irgend eins der vorhergehenden mit Chlor. Es waren 10 Minuten erforderlich, um die gesammte, bei der Verbindung entwikkelte Wärme zu erhalten.

	1	2	3
M	119,2 C.C.	120,1 C.C.	139,5 CC.
B	29″,64	29″,64	29″,25
T	11°,6	11°,7	11°,5
E	0°,9	0°,9	1°,1
J	1°,81	1°,88	2°,01
Jc	1°,83	1°,90	2°,04
W	139,1 Grm.	137,0 Grm.	140,8 Grm.
V	22,6 Grm.	22,6 Grm.	22,6 Grm.
Hieraus:	2611	2658	2547

Die bei dieser Reaction zuerst gebildete Verbindung ist wahrscheinlich das Chlorid, *Hg Cl*; allein durch die Einwirkung des überschüssigen Quecksilbers wird späterhin eine Portion desselben in Chlorür, $Hg_2\,Cl$, verwandelt.

Wir haben also für die Wärme-Entwicklung beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Quecksilber . .	2605
einem Gramm Chlor mit Quecksilber .	822
einem Aequivalent Chlor mit Quecksilber	3633

Phosphor und Chlor.

M	145,4 C.C.	144,6 C.C.
B	29″,85	29″,85
T	11°,5	11°,3
E	0°,6	1°,3

Digitized by Google

J	1°,62	1°,62
Jc	1°,61	1°,63
W	143,2 Grm.	140,5 Grm.
V	23,2 Grm.	23,2 Grm.
Hieraus:	1924	1926

Die gebildete Verbindung war das starre Chlorid, PCl_5, begleitet von einer geringen Menge des Chlorürs, PCl_3. Diese Versuche mit Phosphor und Chlor können nur als unvollkommene Annäherungen betrachtet werden.

Wir erhalten sonach für die Wärme, entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Phosphor . . . 1925
einem Gramm Chlor mit Phosphor . . 607
einem Gramm Phosphor mit Chlor . . 3422?
einem Aequivalent Chlor mit Phosphor 2683

Zink und Chlor.

Da trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf Zink ausübt, so war es nöthig, etwas Wasser in das Gefäfs zu schütten, in welchem die Reaction stattfinden sollte. Bei dem so vorgerichteten Versuch sind jedoch zwei verschiedene Wärmequellen da, nämlich das Verbinden des Zinks mit Chlor und dann das Lösen der gebildeten Verbindung. Um den Betrag der letzteren zu bestimmen, wurde ein Versuch für sich angestellt; nach Abziehen der erhaltenen Wärme von der gesammten beim ersten Versuch blieb dann der Temperatur-Anwuchs, welcher dem chemischen Verbinden zukam. Durch Wirkung des überschüssigen Zinks auf die Lösung bildete sich immer eine geringe Menge von Zinksubchlorid. Es würde diefs die Resultate etwas zu hoch machen, allein ich hatte keine Mittel, den Betrag genau zu bestimmen. Die Chlormenge, welche bei jedem Versuch in Verbindung trat, wurde durch Fällung der (zur Lösuug des Subchlorids zuvor mit Salpetersäure versetzten) Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägung des Silberchlorids bestimmt. Der Apparat war bedeutend gröfser als der zu den vorhergehen-

Digitized by Google

den Versuchen angewandte. In der folgenden Tafel bezeichnet *M* das Gewicht des Chlorsilbers.

M	2,911 Grm.	3,140	2,793
T	16°,1	15°,0	14°,2
E	1°,0	1°,7	1°,3
J	2°,79	3°,10	2°,60
Jc	2°,78	3°,12	2°,60
W	380,0 Grm.	365,3	399,7
V	27,5 Grm.	27,5	27,5
Hieraus:	1577	1580	1610

Bei zwei Versuchen wurde für die Wärme, welche bei Auflösung des Zinkchlorids entstand, die Zahl 162 erhalten; wird diese von der mittleren Zahl 1589 abgezogen, so bleibt für die Verbindungswärme 1427.

Wir haben also für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zink . . . 4524
einem Gramm Chlor mit Zink . . . 1427
einem Gramm Zink mit Chlor . . . 1529
einem Aequivalent Zink mit Chlor . 6309 [1])

Kupfer und Chlor.

Die Versuche mit Kupfer waren in jeder Hinsicht denen mit Zink ähnlich, nur dafs das Chlor nicht nach Gewicht, sondern nach Volum bestimmt wurde.

M	246,0 C.C.	241,5	233,5	246,4
B	29″,53	29,73	29,56	29,56
T	17°,8	18,9	18,4	19,3
E	0°,6	0,6	0,7	0,7
J	1°,71	1,62	1,63	1,67
Jc	1°,71	1,62	1,63	1,67
W	371,3 Grm.	382,1	382,8	382,7
V	27,3 Grm.	27,3	27,3	27,3
Hieraus:	3037	2927	3061	2950

Die aus der Auflösung der Verbindung entspringende Wärme, bezogen auf ein Liter Chlor als Einheit, fand sich gleich 260 Einheiten.

1) Diese Resultate sind fast identisch mit denen, welche ich früher durch einen von dem beschriebenen wenig abweichenden Procefs erhielt (*Transact. of the Royal Irish Acad. XIX.* 406. — Ann. Bd. 59. S. 428).

Digitized by Google

Wir haben also für die Wärme, entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Kupfer . . .	2734
einem Gramm Chlor mit Kupfer . .	859
einem Gramm Kupfer mit Chlor . .	961
einem Aequivalent Chlor mit Kupfer .	3805

Die Resultate aller vorhergehenden Versuche sind in der folgenden Tafel enthalten. Aus den in der Note angegebenen Gründen habe ich als Ausdruck für die bei Verbrennung der Kohle entstehende Wärme die Zahl 7900 angenommen; auch habe ich aus einem früheren Aufsatz die Zahlen hinzugefügt, welche der bei Verbindung von Eisen und Chlor entwickelten Wärme entsprechen.

Sauerstoffverbindungen.

	Für Sauerstoff		Substanz
	1 Liter	1 Grm. od. Aequiv.	1 Grm.
Wasserstoff	6072	4226	33808
Kohlenoxyd	6114	4255	2431
Sumpfgas	4716	3278	13108
Oelbildendes Gas	5005	3483	11942
Alkohol	4716	3282	6850
Kohle	4256	2962	7900
Schwefel	3315	2307	2307
Phosphor	6479	4509	5747
Zink	7710	5366	1301
Eisen	5940	4134	
Zinn	6078	4230	
Zinnoxydul	6249	4349	521
Kupfer	3440	2394	
Kupferoxydul	3288	2288	256

Chlorverbindungen.

	Für Chlor			Substanz
	1 Liter	1 Grm.	1 Aequiv.	1 Grm.
Kalium	9329	2943	13008	2655
Zinn	2844	897	3966	1079
Antimon	2726	860	3804	707

Digitized by Google

Arsen	2232	704	3114	994
Quecksilber	2605	822	3633	
Phosphor	1925	607	2683	3422?
Zink	4524	1427	6309	1529
Kupfer	2734	859	3805	961
Eisen	2920	921	4072	1745

Schon aus einem flüchtigen Blick auf obige Zahlen wird erhellen, dafs die bei der Verbindung verschiedener Metalle mit Chlor oder Sauerstoff sich entwickelnde Wärme sehr verschieden ist, bei den Chlorverbindungen von 3114 bis 13008 Einheiten für jedes Chlor-Aequivalent schwankt. Andrerseits ist zwischen den Wärmemengen, die ein und dasselbe Metall bei Verbindung mit Sauerstoff und Chlor entwickelt, eine allgemeine Aehnlichkeit vorhanden. So liefert *Eisen* 4134 Einheiten bei Verbindung mit Sauerstoff, und 4072 bei der mit Chlor; *Antimon* 3817 mit Sauerstoff (Dulong) und 3804 mit Chlor; *Zinn* 4230 mit Sauerstoff, und 3966 mit Chlor. Beim *Zink* ist die Uebereinstimmung geringer, und beim *Kupfer* die Abweichung bedeutend; dieſs kann jedoch davon herrühren, dafs die Chlorverbindungen dieser Metalle nach jedem Versuch im Zustande wäfsriger Lösungen erhalten wurden. Die Bestimmung der Wärme, die bei Verbrennung des *Kaliums* in Sauerstoffgas entwickelt wird, würde viel Licht auf diese Frage werfen. Das einzige nicht metallische Element, das untersucht wurde, ist Phosphor, und dieſs gab bei Verbindung mit Sauerstoff fast zwei Mal so viel Wärme als bei der mit Chlor.

Es kann von Interesse seyn zu untersuchen, ob die im Vorhergehenden beschriebenen Wärmewirkungen im Zusammenhang stehen mit denen, welche entstehen, wenn Verbindungen derselben Körper auf nassem Wege auf einander reagiren. Ein solcher Vergleich ist aber schwierig und vieler Unsicherheit ausgesetzt, weil während der Bildung dieser Verbindungen manche intermediäre Reactionen stattfinden können. Es giebt jedoch zwei Fälle, die einen sol-

Digitized by Google

chen Vergleich gestatten, und es wird daher interessant seyn, dieselben kurz anzuführen.

Ich habe anderswo gezeigt, dafs, wenn eine und dieselbe Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen vertreibt, eine gleiche Wärme-Entwicklung stattfindet [1]); und in einem kürzlich der K. Gesellschaft vorgelesenen Aufsatz habe ich mich bemüht, ein ähnliches Princip auf die Substitutionen eines Metalls durch ein anderes auszudehnen, habe auch die in manchen derartigen Reactionen entwickelte Wärme gemessen. Für meinen jetzigen Zweck ist es nur nöthig, zwei dieser Resultate anzuführen, nämlich die Wärme, die bei Ersetzung eines Aequivalents Zinkoxyd für Kupferoxyd entsteht (358 Einheiten) und die, welche bei ähnlicher Ersetzung von metallischem Zink für metallisches Kupfer frei wird (3435 Einheiten). Nach der gewöhnlichen Ansicht über die Constitution der Salze und ihrer Lösungen müfste die Wärme, welche bei Fällung von metallischem Kupfer durch Zink entwickelt wird, gleich seyn dem Unterschiede der Wärmemengen, die bei Verbindung von respective Zink und Kupfer mit Sauerstoff entbunden werden, hinzugesetzt die Wärme, die aus der Substitution des Zinkoxyds für Kupferoxyd entspringt. Diefs setzt die Richtigkeit des Satzes voraus (welchen zu erweisen ich mich in anderen Untersuchungen bemühte, und welcher auch von selbst einleuchtet), dafs, wenn im Laufe einer chemischen Reaction die Bestandtheile einer Verbindung von einander getrennt werden, dadurch eine Wärmemenge absorbirt wird, die gleich ist der, welche entwickelt seyn würde, wenn dieselben Substanzen in Verbindung träten.

Nehmen wir die Zahlenwerthe, so haben wir:

$Zn+O$	5366
$Cu+O$	2394
$(Zn+O)-(Cu+O)$	2972
Ersetzung von ZnO für CuU in den Kupfersalzen	353
	3325

1) *Philosph. Transact. f.* 1844, *p.* 21 (Ann. Bd. 66, S. 31.)

Digitized by Google

Diese Zahl 3325 sollte demnach die Wärme repräsentiren, welche bei Ersetzung des Kupfers durch metallisches Zink entsteht. Die wirklich durch den directen Versuch erhaltene Zahl war 3435, eine vortreffliche Annäherung, wenn man alle variirenden Umstände der einzelnen Versuche in Betracht zieht.

Andrerseits haben wir bei Verbindung von Chlor mit Zink und Kupfer

	trockne Verbindung,	gelöste Verbindung.
$Zn+Cl$	6309	7025
$Cu+Cl$	3805	4167
	2504	2858.

Keine dieser Zahlen stimmt mit der, welche zuvor für die bei Ersetzung des Kupfers durch Zink entwickelte gegeben ward. Die Wärmewirkungen sind daher der Hypothese, dafs die Metallchloride als solche in den Lösungen existiren, nicht günstig.

Indem ich diese Bemerkungen mache, wünsche ich ihnen nicht mehr Wichtigkeit beizulegen als sie verdienen. Von der Unsicherheit der Schlüsse in einer so neuen und schwierigen Untersuchung bin ich vollkommen überzeugt. Allein da die bei chemischen Reactionen entwickelte Wärme als ein Maafs der ins Spiel gesetzten Kräfte betrachtet werden kann, so hielt ich es für geeignet, auf die vorstehenden Fälle hinzuweisen, wenn auch nur, um die Aufmerksamkeit auf die innigen Beziehungen dieser Untersuchungen mit den interessantesten Fragen der Molecular-Chemie hinzulenken.

VII. *Untersuchung des Verhaltens von Eisen und Zink gegen die Schwefelsäure und ihre Verbindungen; von Albert d'Heureuse.*

So vielfach die Schwefelsäure und ihre Verbindungen nach ihrem ganzen Verhalten, besonders aber in Bezug auf ihre

Digitized by Google

Bildung, Zusammensetzung und Gestalt, Gegenstand der ausgezeichnetsten und für die Theorie, so wie für die Praxis wichtigsten Untersuchungen der Chemie geworden sind, so unvollkommen scheint eine Reihe von Veränderungen bekannt zu seyn, welche in den schwefelsauren Salzen durch Einwirkung einiger Metalle hervorgerufen werden. Mir wenigstens ist es nicht gelungen, hierüber andere Andeutungen aufzufinden, als solche, welche nur ganz allgemein die Existenz jener Zerlegungen berichten.

Berthier erwähnt in dem *Traité des essaies par la voie sèche* der Zersetzung der schwefelsauren Salze durch fünf Metalle nur in folgenden Worten [1]): *Les métaux très oxidables, le manganèse, le fer, le zinc, l'antimoine, l'étain décomposent les sulphates à la chaleur rouge: „il en resulte de produits variées.“* An einer andern Stelle des Buches wird der Zerlegung des schwefelsauren Natrons durch Eisen und Zink gedacht und auf die Art der Einwirkung dieser Metalle etwas näher eingegangen. Doch habe ich das dort Ausgesprochene nicht vollkommen mit den Resultaten meiner Versuche übereinstimmend gefunden, wie ich später bei der Zersetzung jenes Salzes zeigen werde. Einzelner an verschiedenen Orten aufgeführter Thatsachen, welche in dieſs Gebiet gehören, werde ich geeigneten Ortes Erwähnung thun.

Von der grofsen Menge von Zerlegungen, welche die Schwefelsäure und ihre Verbindungen durch jene Metalle erleiden, habe ich diejenigen genauer untersucht, welche durch das Verhalten von Eisen und Zink zu der wasserfreien Schwefelsäure, so wie zu ihren neutralen Verbindungen mit den wichtigsten Alkalien und Erden entstehen. Besonders habe ich das Verhalten des Eisens mittelst quantitativer Untersuchungen möglichst genau kennen zu lernen mich bemüht und eine unerwartete Mannigfaltigkeit in demselben beobachtet.

1) *Traité des essaies par la voie sèche I*, 561.

I. Ueber

Digitized by Google

I. Ueber das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Eisen und Zink.

Bei nicht erhöhter Temperatur findet keine Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure und ihrer Dämpfe auf *Eisen* oder *Zink* statt [1]). Dagegen bedeckt sich feiner Eisendrath, in einer Glasröhre über der Lampe mit doppeltem Luftzuge möglichst stark erwärmt, in den Dämpfen der wasserfreien Säure mit einer schwarzen Haut, die von erwärmter Salzsäure mit gelber Farbe und deutlicher Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgelöst wird, mithin aus einem Oxyde neben Schwefeleisen besteht.

Eine vollständigere Zerlegung der wasserfreien Schwefelsäure wurde durch Anwendung einer höheren Temperatur auf folgende Art erreicht: In einen geräumigen Porzellantiegel wurde ein kleinerer gestellt, welcher kurze Stücke von feinem Eisendraht enthielt; dieser letztere Tiegel aber stand auf einem andern, mit schwefelsaurem Wismuthoxyd angefüllten. Hierauf wurde der gröfsere Tiegel mit einem Deckel und einem Gemenge aus Thon und Bleioxyd verschlossen, welches erhitzt in ein schwer schmelzbares Glas übergeht, und etwa eine halbe Stunde in einem Windofen in Rothglühhitze erhalten.

Hierdurch zerfällt das schwefelsaure Wismuthoxyd in Wismuthoxyd und in Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, die letzteren aber wurden durch das Eisen zerlegt, dessen Verbindung dann theils als eine blasig geschmolzene Masse sich auf dem Boden des Tiegels befand, theils noch baumartig und halbgeflossen erhalten wurde. Die Farbe war metallisch grau, an der Oberfläche bisweilen gelblich oder schön dunkelblau. Im Bruche erschien die Masse bronzefarben und dem Schwefeleisen ähnlich, welches zur Schwefelwasserstoff-Entwicklung dient. Fein gepulvert, wurde sie vom Magnete angezogen und löste sich in kalter verdünnter Salzsäure binnen mehreren Tagen nur theilweise und ohne bemerkliche Gasentwicklung mit der Farbe des Eisenchlorids auf. Erwärmte Salzsäure trieb sogleich Schwefel-

1) *The quarterly Journal of Science, Litterature and Art. XXI,* 176.

Digitized by Google

wasserstoff aus, löste das Pulver aber nur sehr schwierig vollständig.

Es hatte hiernach das Eisen sowohl Schwefel als Sauerstoff aufgenommen, und es war nun zu untersuchen, welches Oxyd und Sulphuret des Eisens sich gebildet hatte, und ob die Elemente der Schwefelsäure sich in der Verbindung in gleichen Verhältnissen wiederfinden würden.

Eine qualitative Bestimmung, ob die gebildete Verbinbindung neben Eisenoxyd auch Oxydul enthalte, liefs sich nicht anstellen, indem bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefeleisen bei der Auflösung in Salzsäure dies theils schon für sich Eisenchlorür lieferte, theils durch das sich entwickelnde Gas eine Desoxydation veranlassen mufste. Es wurden, als behufs einer quantitativen Untersuchung, die Versuche mit einigen Vorsichtsmafsregeln wiederholt.

Da die Verbindung sich nur überaus schwer vollständig in Säuren auflöste, so mufste eine Bestimmung des darin enthaltenen Metalls durch Wägen der wirklich angewendeten Menge desselben vor dem Versuche viel genauer und leichter anzustellen seyn, als die Berechnung sie aus dem gefällten Oxyde ergeben konnte.

Es wurde hierzu der Tiegel für sich und mit dem hineingelegten Eisen gewogen und nach dem Versuche die gesammte Gewichtszunahme gefunden, der Gehalt an Schwefel aber später noch besonders bestimmt.

Um genaue Resultate zu erhalten, mufste der kleine mit dem Eisen angefüllte Tiegel vor der Gewichtsvermehrung durch Wismuthoxyd, welches aus der schmelzenden Masse herausgeschleudert wird, durch Hineinstellen in einen gröfseren geschützt werden; und es wurde ferner noch ein kleiner Verlust der Eisenverbindung durch ein schwaches Sprützen, welches an derselben bemerkt worden war, durch ein lose übergedecktes und tarirtes Platinblech vermieden.

Um endlich eine möglichst vollständige Zerlegung der Schwefelsäure zu erreichen, war es noch nöthig, den Tiegel, in dem das Eisen sich befand, ziemlich geräumig und die Drahtstückchen, ganz locker darin geschichtet, nicht zu

Digitized by Google

klein, anzuwenden, indem sonst eine Einwirkung an der Oberfläche früher erfolgte, als in den übrigen Theilen, und durch das Zusammenschmelzen der entstandenen Verbindung die letzteren der Einwirkung der Dämpfe entzogen wurden.

Wurden die Versuche in dieser Art angestellt, so gaben:

1) 1,0295 gr. Eisen 1,4725 gr. der Verbindung, welche also 69,92 Proc. an Metall enthalten.
2) 1,047 gr. Eisen 1,501 gr. der Verbindung, worin 69,75 Proc. Metall.
3) 1,782 gr. Eisen 2,557 gr. mit 69,70 Proc. Eisen.
4) 1,538 gr. Eisen 2,204 gr. mit 69,77 Proc. Eisen.

Zur Bestimmung des aufgenommenen Schwefels wurde eine gewogene Menge, fein gepulvert, mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron gemengt, geschmolzen und die Menge der entstandenen Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. So wurden erhalten aus:

1) 1,685 gr. der Verbindung, die 69,77 Proc. Metall enthielten, 1,3265 gr. schwefelsauren Baryts, denen 0,182 gr. Schwefel entsprechen;
2) 1,8205 gr., mit 69,70 Proc. Eisen, 1,437 gr. schwefelsauren Baryts, in denen 0,197 Schwefel enthalten sind.

Also in 100 Theilen der Verbindung fanden sich:

	1.	2.
Eisen	69,77	69,70
Schwefel	10,80	10,82
Sauerstoff	19,43	19,48

Die Berechnung ergiebt, dafs die Verbindung den Schwefel in Gestalt des Einfach-Schwefeleisens (Fe S) enthalte; denn für jede andere Annahme ergiebt das übrig bleibende Eisen zu dem Sauerstoff der Verbindung keine möglichen Verhältnisse. Ferner ist Eisenoxyduloxyd gebildet.

In 100 Theilen nämlich finden sich:

	1.		2.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Schwefeleisen	29,7		29,71	
Eisen	50,87	50,87	50,81	50,81
Sauerstoff	19,43	19,37	19,48	19,35

Digitized by Google

Es ist jedoch nicht zu übersehen, dafs in der Verbindung sich die Elemente der Schwefelsäure in einem anderen Verhältnifs, als in dieser finden, indem ein Ueberschufs an Sauerstoff vorhanden ist. Die Ursache mufs wohl bei der hohen Temperatur, die zu den Versuchen nöthig war, in einer Zerlegung der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure gefunden werden. Aus einem solchen Gemenge scheint aber nach diesen Versuchen vorzugsweise der Sauerstoff von glühendem Eisen aufgenommen zu werden. Da nun Eisen in Sauerstoff verbrannt, nach Mitscherlich [1]), nur Oxyduloxyd bildet, so konnte durch diese Umstände nur die quantitative, nicht aber die qualitative Zusammensetzung der Verbindung geändert werden.

Hiernach erscheint es unzweifelhaft, dafs ohne eine vorhergehende Zerlegung durch die Wärme die Schwefelsäure bei hoher Temperatur in folgender Art durch das Eisen zerlegt werde:

$$4\,\ddot{\mathrm{S}} + 13\,\mathrm{Fe} = 3\,\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e} + 4\,\mathrm{Fe\,S}.$$

Die entstandene Verbindung des Eisens würde in 100 Theilen enthalten:

13 Fe	69,47	3 $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$	66,42
12 O	18,32	4 Fe S	33,58
4 S	12,21		

Schon der procentische Gehalt des Eisens in den oben aufgeführten vier Versuchen zeigt, dafs eine solche Zusammensetzung bei keinem derselben erreicht wurde, obgleich die Unterschiede zwischen den gefundenen Eisenmengen und der berechneten, wegen des ähnlichen Atomgewichts sich entsprechender Verhältnisse von Schwefeleisen und Eisenoxyduloxyd, nur gering sind.

Wird *Zink* auf dieselbe Weise den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt, so verwandelt es sich in ein Pulver, dessen Farbe grünlich gelb ist, und welches mit Essigsäure digerirt, an diese Zinkoxyd abgiebt, dage-

1) Poggendorff's Annalen, 15. 632.

Digitized by Google

gen mit Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoff entwickelt, also ein Gemenge von Zinkoxyd und Schwefelzink darstellt:

$$\dddot{S} + 4\,Zn = 3\,\dot{Z}n + Zn\,S.$$

II. Ueber das Verhalten der schwefelsauren Alkalien gegen Eisen und Zink.

A. Schwefelsaures Kali.

Wird schwefelsaures Kali mit überschüssigem, fein zertheiltem *Eisen* nur kurze Zeit in einem Windofen einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt, so findet eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, und zwar eine so vollständige, dafs die wäfsrige, filtrirte und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Lösung nicht im Mindesten von einer Chlorbariumlösung getrübt wird. Die beim Glühen erhaltene Masse ist schwärzlich, etwas porös, und zeigt, wenn nicht sehr viel Eisen hinzugesetzt war, durchaus keine metallischen Theile mehr; sie löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe und Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, zeigt aber weder für sich noch beim Anhauchen den mindesten Geruch nach jenem Gase, enthält mithin kein Sulphuret des Kali's, sondern Schwefeleisen. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird unter geringer Wärme-Entwicklung eine schön dunkelgrüne, stark alkalische Lösung erhalten, die allmälig, besonders an der Luft und schneller noch durch Schütteln mit vieler Kohle entfärbt wird. Eine mit heifsem Wasser bereitete Lösung ist braungelb und beim Erkalten dunkelgrün.

So fand sich also stets das aufgelöste Kali durch ein Sulphuret des Eisens gefärbt, von welchem letzteren die später anzuführenden Analysen zeigen, dafs es das Einfach-Schwefeleisen (FeS) war. Um nun zu entscheiden, ob die Schmelzung desselben mit dem Kali diese Erscheinung bedinge oder nicht, wurde frisch gefälltes Schwefeleisen durch mehrmalige Decanthation mit Wasser schnell ausgewaschen, und mit Kalilauge behandelt. Auch diese nahm kalt sogleich eine tief dunkelgrüne Farbe an, welche durch Fil-

Digitized by Google

triren kaum ein wenig vermindert wurde. Eine heifse und filtrirte Lösung erschien dunkel braungelb, verdünnt nicht unähnlich einer Eisenoxydlösung. Nach dem Erkalten war jene fast schwarz, diese schön grün. Bei abwechselndem Erwärmen und Erkalten traten die gelbe und grüne Farbe stets wieder hervor, und dieser Farbenwechsel liefs sich im verschlossenen Gase sehr oft ohne Fällung wiederholen. Diese tritt ein, wenn die grüne Flüssigkeit mit einer sehr concentrirten Kalilösung einige Zeit hindurch gekocht wird; übrigens ist die Menge des aufgelösten Schwefeleisens auch bei einer sehr intensiven Färbung nur gering.

Um zuvörderst einen Vergleich anstellen zu können zwischen der Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen, wenn dieselbe in freiem Zustande, und wenn sie mit Kali verbunden, war jetzt zu untersuchen, welches Sulphuret des Eisens und welches Oxyd sich bilden könne, wenn das schwefelsaure Kali im Ueberschusse vorhanden ist. Da, wie früher gezeigt, die Gegenwart von Eisenoxydul neben Schwefeleisen und Eisenoxyd nicht durch qualitative Untersuchung zu erkennen war, so mufste die Zusammensetzung der gebildeten Eisenverbindung durch quantitative Bestimmung gefunden werden; aber auch eine solche war unter den vorhandenen Verhältnissen nach den gebräuchlichen Methoden nicht anzustellen möglich, wie ich, da dieselben, oder ähnliche Umstände auch bei den übrigen untersuchten Zersetzungen eintreten, hier weitläufiger ausführen will.

Neben der Eisenverbindung befinden sich in dem erhaltenen Schmelzproducte Kali und unzerlegtes schwefelsaures Kali, welche die Oxydirbarkeit der übrigen Bestandtheile nicht ohne Veränderung derselben durch Auswaschen zu entfernen erlaubt. Eben so wenig aber konnten ohne eine solche vorherige Trennung die einzelnen Bestandtheile, besonders der Schwefel auf gewöhnliche Art durch Oxydirung mittelst Salpetersäure oder salpetersaurem Kali gefunden werden, da das Gemenge noch unzersetztes schwefelsaures Salz enthält, dessen Bestimmung aus einer andern Menge der Substanz, bei der mangelnden Homogenität derselben,

Digitized by Google

nicht zulässig war. Durch Ueberleiten von Chlor den Schwefel in Chlorschwefel zu verwandeln und als solchen überzudestilliren, um aus der bei seiner Zerlegung im feuchten Chlorgase entstehenden Schwefelsäure die Menge zu berechnen, war ebenfalls unmöglich, indem bei Gegenwart von Kali in der Mischung sich Chlorkalium und schwefelsaures Salz bilden müssen, wie diefs auch Versuche, die mit schwefelsäurefreien Quantitäten angestellt wurden, ergaben.

So wenig hiernach eine directe Analyse über die Zusammensetzung der beim Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit wenig Eisen entstehenden Verbindungen dieses Metalls Aufschlufs geben konnte, so genau und leicht liefs sich dieselbe auf einem indirecten Wege ermitteln.

Es war nur nöthig, eine gewogene Menge Eisens mit einem bekannten Gewicht schwefelsauren Kali's in einem verschlossenen Porzellantiegel zu glühen und aus der Menge der unzerlegten Schwefelsäure die der verschwundenen durch Subtraction zu finden, und so durch Combination der Elemente der letzteren mit der Quantität des angewendeten Eisens zu erkennen, welche Verbindungen sich gebildet haben mufsten.

1) 3,4785 Grm. schwefelsauren Kali's wurden mit 2,448 Grm. feinen Eisendrahts geglüht, in Salzsäure gelöst, und hieraus durch Chlorbaryum 1,26 Grm. schwefelsauren Baryts gefällt, die 0,913 Grm. unzerlegten schwefelsauren Kali's entsprechen, während 2,5355 zersetzt sind.

2) 3,571 Grm. schwefelsauren Kali's mit 1,5585 Grm. Eisen gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 2,575 Grm. schwefelsauren Baryts, entsprechend 1,927 Grm. unzersetzten Salzes; und 1,644 Grm. waren mithin zerlegt.

3) Aus 4,601 Grm. schwefelsauren Kali's und 1,243 Grm. Eisen wurden nach Auflösung und Fällung mit Chlorbaryum an schwefelsaurem Baryt erhalten 4,426 Grm. Unzerlegt also blieben 3,313 Grm., zerstört wurde die in 1,288 Grm. enthaltene Schwefelsäure.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs ein Atom Schwefelsäure drei Atome Eisen zur Zerlegung erfordert. Für die

Digitized by Google

Annahme irgend einer andern Schwefelverbindung des Eisens, als derjenigen des Einfach-Schwefeleisens, zeigen sich keine rationalen Verhältnisse zwischen dem Reste des Eisens und der Menge des Sauerstoffs. Es wird also die Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch Eisen durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\dot{K}\,\ddot{S} + 3\,Fe = \dot{K} + \dddot{F}e + Fe\,S.$$

In 100 Theilen der Mischung sind enthalten:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$\dot{K}\,\ddot{S}$	50,91	50,88	51,34	50,89
3 Fe	49,09	49,12	48,66	49,11

Es beweisen die gefundenen Resultate zugleich die Genauigkeit der angewendeten Methode, deren ich mich daher auch bei der Untersuchung der später anzuführenden Zerlegungen bedient habe.

Ferner zeigt die Vergleichung der Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch Eisen und derjenigen der schwefelsauren Dämpfe sogleich eine Verschiedenheit beider. Zwar hat sich in beiden Fällen der Schwefel mit dem Eisen zu Einfach-Schwefeleisen verbunden, doch aufserdem ist im ersteren Eisenoxyduloxyd, im letzteren Eisenoxyd, und zwar hier genau im erforderlichen Verhältnisse zum Schwefeleisen, entstanden.

Es wurde ein Gemisch von schwefelsaurem Kali und überschüssigem Eisen in einem eisernen Tiegel im Windofen möglichst stark erhitzt. Bei sehr hoher Temperatur gerieth die Masse in eine kochende Bewegung und weifse Dämpfe entstiegen daraus. Doch zeigte sich nach dem Erkalten keine Veränderung im homogenen Zustand, und es war also wahrscheinlich eine Verbindung des Kali's mit dem oxydirten Eisen, ähnlich derjenigen, welche Schaffgotsch [1]) durch Schmelzen von Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali bewirkte, entstanden.

1) Poggendorff's Annalen, 43. 117.

Digitized by Google

Schon durch Anwendung einer kurz andauernden Rothglühhitze wurde stets bei Ueberschufs von Eisen eine ganz vollständige Zerlegung der Schwefelsäure erhalten. Aus diesem Schmelzprodukt löste sich in Wasser das Kalihydrat leichter, aber stärker durch Schwefeleisen gefärbt auf, als nach Anwendung höherer Temperatur.

Einige andere Versuche knüpften sich an diese durch Eisen bewirkte Zerlegung des schwefelsauren Kali's.

Die grüne Lösung wird zwar durch Schütteln mit Kohle in kurzer Zeit farblos, enthält aber dann fast immer ein wenig Kaliumsulphuret, dessen Entstehung durch Sauerstoffaufnahme gleichzeitig mit der Bildung von einem Oxyde des Eisens aus dem Schwefeleisen herbeigeführt wird. Bei Luftzutritt wird nämlich auch ohne Kohle die grüne Farbe in einiger Zeit zerstört; ein Niederschlag von dunkler Farbe sinkt zu Boden, aber die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium und unterschwefligsaures Salz. Schneller noch als durch Kohle geschieht die Entfärbung durch Schütteln mit Kupferoxyd, aber auch dann enthält die Lösung unterschweflige Säure, wenn auch nur in sehr geringer Menge.

Da die Löslichkeit des Schwefeleisens offenbar von der feinen Zertheilung desselben herrührte, und durch Anwendung einer höheren Gluth bereits verringert war, so suchte ich durch Zumischung von anderen Substanzen ein Zusammenschmelzen und einen dichteren Zustand zu erreichen.

Unter allen Substanzen, deren ich mich, mit gröfserem oder geringerem Erfolge, als Zusatz bediente, gab Kupfer die besten Resultate. Beimengungen von feinzertheiltem metallischen Kupfer, vom Sulphuret oder vom schwefelsauren Salze in so geringen Mengen, dafs das Gewicht des darin enthaltenen Metalls den achten Theil des zerlegten schwefelsauren Kali's betrug, gaben bei Rothglühhitze eine Masse, die in Wasser schwieriger zerfiel, und sich sogleich klar und ungefärbt löste, einen schwarzen Rückstand lassend.

Keineswegs war die Auflösung aber schon als eine Auflösung von reinem Kalihydrat zu betrachten, sondern sie zeigte sich, besonders wenn das Schmelzen längere Zeit fort-

Digitized by Google

gesetzt war, niemals ganz frei von einer Spur unterschwefligsauren Salzes. Da durchaus nicht anzunehmen ist, dafs dieses schon in der geglühten Masse als solches existire, so mufs es sich erst beim Auflösen gebildet haben. Wurde dieses auch durch ganz luftfreies Wasser bewirkt, so fehlte jene Verunreinigung doch nicht. Es scheint daher dieselbe auf die Art sich zu bilden, dafs, wenn schon Eisen in hinreichender Menge vorhanden ist, um nur Oxydul entstehen zu lassen, doch an einigen Stellen in Folge ungleicher Vertheilung sich Eisenoxyd gebildet hat, und dies mit dem schmelzenden Kali zu Eisenoxydkali geworden ist. Wird diese Verbindung mit Wasser behandelt, so zerfällt sie in ihre Bestandtheile und das Eisenoxyd, welches gleichsam in *statu nascente* ist, kann im Zusammentreffen mit Schwefeleisen und mit Kali oxydirend wirken, so dafs unterschwefligsaures Kali gleichzeitig mit einem andern Oxyde des Eisens entsteht.

Das in Auflösung erhaltene Kali von der freilich nur sehr geringen Menge unterschwefliger Säure zu befreien, um diese Methode der Zerlegung des schwefelsauren Kalis zur Darstellung eines ganz reinen Aetzkalis anwendbar zu machen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Doch hielt ich diesen Gegenstand für wichtig genug, um die Hauptumstände, die bei jener Zersetzung stattfinden, in dem Vorangegangenen ausführlich zu berühren.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs unreines kohlensaures Kali durch Erhitzen mit Eisen sich vom schwefelsauren Kali vollständig befreien läfst.

Wird *Zink* mit schwefelsaurem Kali gemengt, so dafs die Menge des Metalls überwiegt, und im Tiegel zwischen Kohlen erhitzt, so wird die Schwefelsäure vollständig zerlegt; und eine Masse von compactem Gefüge und, wenn das Zink rein war, von schön citronengelber Farbe erhalten. Dieselbe riecht, besonders beim Anhauchen, stark nach Schwefelwasserstoff, enthält mithin nicht Schwefelzink, sondern Kaliumsulphuret. Durch Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium wird die Substanz in kaum einer halben Minute

Digitized by Google

dunkler gelb bis braunroth an der Luft. Neben dem Schwefelkalium enthält dieselbe Zinkoxyd.

$$\dot{K}\,\ddot{\dot{S}} + 4\,Zn = K\,S + 4\,\dot{Z}n.$$

Wird die Masse mit Wasser behandelt, so bleibt auch bei ganz eisenfreiem Zink ein grau gefärbter Rückstand, und eine gelblich gefärbte Lösung wird erhalten, aus der Chlorwasserstoffsäure Hydrothiongas entwickelt und Schwefel fällt. Wird der Versuch der Zerlegung des schwefelsauren Kalis durch Zink mit nicht gar zu kleinen Quantitäten angestellt, so läfst sich ein starkes Brausen vernehmen, welches eine ausgezeichnet schöne Deflagration begleitet, die von einem Punkte des Randes beginnend, noch bevor die Mischung dunkles Rothglühen zeigt, unter Steigerung der Temperatur, bis zum Weifsglühen fortschreitet und hierdurch, auch wenn das schwefelsaure Salz im Ueberschusse vorhanden war, die Verflüchtigung von einem Theile Zink veranlafst. Besonders schön aber zeigt sich diese Erscheinung, wenn Zink der Menge nach überwiegt; dann schreitet die Feuererscheinung langsam fort und wird noch glänzender durch reichlich entweichende Dämpfe des Metalls, die mit blendendem Lichte verbrennen.

B. Schwefelsaures Natron.

Das Verhalten des schwefelsauren Natrons zum *Eisen* bei erhöhter Temperatur ist dem des schwefelsauren Kalis so ähnlich, dafs ich hier nur anzuführen habe, in welchen Punkten sie von einander abweichen.

Die Lösung der geschmolzenen Masse ist noch bedeutend stärker gefärbt, als die beim Kalisalze erhaltene, so dafs sie concentrirt gewöhnlich schwarz und erst stark verdünnt grün erscheint. Sie entfärbt sich oft erst nach mehreren Tagen in offenen Gefäfsen. Dann enthält sie viel Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Salz. Die stärkere Färbung scheint nicht durch das Vermögen des Natrons mehr Schwefeleisen aufzulösen hervorgerufen zu seyn, (wenigstens zeigt Aetznatron nicht ein anderes Verhalten

Digitized by Google

gegen frischgefälltes Schwefeleisen, als Kali) sondern durch eine noch feinere Vertheilung in der geglühten Masse. Eine so weit erhöhte Temperatur, dafs die Mischung in kochende Bewegung gerieth und weifse Dämpfe ausstiefs, hatte die Farbe der Lösung nur vermindert, und Zusätze von Kupfer in viel gröfseren Quantitäten, als beim Kali, hoben dieselbe nicht auf.

Die Analysen wurden ebenso angestellt, wie ich beim schwefelsauren Kali gezeigt habe.

1) 1,473 Grm. schwefelsauren Natrons mit 1,246 Grm. Eisen geglüht, in Salzsäure gelöst mit Chlorbaryum versetzt, ergaben 0,697 Grm. schwefelsauren Baryts, denen unzerlegte 0,425 Grm. und 1,048 Grm. des zerlegten Salzes entsprechen.

2) 3,252 Grm. schwefelsauren Natrons mit 1,137 Grm. Eisen geglüht, gaben auf dieselbe Weise 3,693 Grm. schwefelsauren Baryts, so dafs 2,252 Grm. unzerlegt geblieben und 1,00 Grm. zerstört waren.

Die Formel, welche die Art der Zerlegung anzeigt, ist:

$$\dot{Na}\,\ddot{S} + 3Fe = \dot{Na} + \dddot{Fe} + Fe\,S.$$

In 100 Theilen sind enthalten:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$\dot{Na}\,\ddot{S}$	45,80	45,68	46,79
3 Fe	54,20	54,32	53,21

Die Zerlegung des schwefelsauren Natrons durch Eisen hatte Berthier bereits beobachtet; doch scheint ihm die Bildung des Schwefeleisens entgangen zu seyn, denn er sagt [1]):

„Comme le sulfate de soude rétient très-fortement l'acide sulfurique, son action comme oxidant est très-bornée; il n'attaque, que les métaux très-avides d'oxygène, le fer et le zinc par exemple“. An einer andern Stelle aber wird behauptet [2]):

1) *Traité des essais par la voie sèche I. p.* 395.

2) Ebendaselbst I. p. 556 und 407.

Digitized by Google

„Par la voie sèche les alcalis caustiques décomposent les sulfures de fer, de zinc etc.“

Wenn sich der letzte Satz auch bei der Zerlegung schwefelsaurer Alkalien durch Zink nicht widerlegt, so steht er doch im Widerspruch mit der Zersetzung derselben durch Eisen, wo sich Alkali (zwar vielleicht in chemischer Verbindung mit dem oxydirten Eisen) neben Schwefeleisen und Eisenoxyd bildet.

Zink übt eine ganz ähnliche Einwirkung auf schwefelsaures Natron, als auf das Kalisalz aus. Die Farbe der Masse ist grünlich gelb und geht an der Luft in ein schmutziges Weifs über. Die Deflagration bei der Zerlegung ist ausgezeichnet.

C. Schwefelsaures Ammoniak.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak mit feinzertheiltem *Eisen* erwärmt, so entweichen Ammoniakdämpfe, deren Anwesenheit sich bei nicht zu kleinen Quantitäten des Ammoniaksalzes länger als eine Stunde bemerken läfst. Dann erscheint die Flüssigkeit grün gefärbt durch viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich gebildet hat. (Andere Ammoniaksalze z. B. Salmiak verhalten sich ganz ähnlich.) Der Grund dieser anhaltenden Ammoniakentwicklung liegt in der Eigenschaft der Ammoniaksalze, in Auflösung durch Kochen ein wenig Ammoniak zu verlieren, wodurch ihre Reaction sauer wird. Herrscht aber in der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks die Säure ein wenig vor, so kann sie Eisen unter Wasserstoffentwicklung auflösen und neutral werden. Von Neuem entweicht durch Kochen Ammoniak, und zwar, ohne im freien Zustande eine Fällung des Eisenoxyduls zu bewirken, da bei Ueberschufs eines Ammoniumoxydsalzes eine Eisenvitriollösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. Wiederum löst sich Eisen auf, und diefs Verhalten der Lösung währt so lange fort, als noch Ammoniaksalz genügend vorhanden ist, um Fällung durch das entweichende Ammoniak zu verhindern. Erst dann, wenn die Menge jenes Salzes nicht mehr hierzu

Digitized by Google

hinreicht, erreicht die Auflösung des Eisens und das Austreiben der Ammoniakdämpfe ein Ende. Auf ähnliche Art läfst sich auch wohl nur die Löslichkeit mehrerer anderer Metalle und Oxyde in den Auflösungen neutraler Ammoniaksalze erklären.

Wird schwefelsaures Ammoniumoxyd in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme geschmolzen, und Eisen hinzugebracht, so ist die Entwickelung des Ammoniaks viel stärker als aus der Auflösung des Salzes; die Farbe des Salzes wird dunkel und ist nach der Auflösung in Wasser grünlich.

Wird schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Eisen in einem Ofen schnell bis zum Glühen erhitzt, so entweicht eine grofse Menge von Dämpfen des Salzes; dann wird ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerkt, und das Eisen ist an der Oberfläche mit Sauerstoff und bisweilen mit ein wenig Schwefel verbunden. Diese geringe Einwirkung bei schneller Temperaturerhöhung ist dennoch nicht für eine unmittelbare des Ammoniaksalzes und des Metalls zu halten, sondern rührt von einer kleinen Quantität von Eisenvitriol her, die bei dem Schmelzen entstanden ist, und sich mit dem Eisen so zerlegt, dafs schweflige Säure ausgetrieben wird, und ein Oxyd des Eisens mit einer Spur von Schwefeleisen zurückbleibt. Die Entstehung des letzteren beruht sicher auf einer secundären Zerlegung, welche die schweflige Säure durch Theile des Metalls erleidet, deren Temperatur zufällig eine höhere ist, als die der übrigen; denn schweflige Säure wird auf ganz ähnliche Art, wie Schwefelsäure in hoher Temperatur von Metallen zersetzt.

Hierher scheint mir eine Beobachtung von Lowe zu gehören [1]), die eine Entstehung von Krystallen des Zweifach-Schwefeleisens bei Gelegenheit der Sublimation von Salmiak, der schwefelsaures Amoniak enthielt, an den mit Thon bekleideten Wandungen der eisernen Gefäfse betrifft. Mufsten hier nicht, wo Eisen und schwefelsaures Ammoniumoxyd zufällig in Berührung kamen, ähnliche Vorgänge

1) Erdmann's Journal für practische Chemie, VI, 98.

Digitized by Google

eintreten, und konnte ihre oftmalige Wiederholung nicht den Anlafs zur Bildung jener Krystalle geben?

Das *Zink* zeigt dieselben Erscheinungen als Eisen, wenn es kochenden Lösungen schwefelsauren Ammoniumoxyds, oder dem schmelzenden Salze zugesetzt wird. Ebenso zeigt sich das weifse Oxyd, welches mit Zinkkügelchen gemengt, beim schnellen Erhitzen des Salzes mit Zink zurückbleibt, nicht immer frei von Schwefelmetall.

III. Ueber die Zerlegung der schwefelsauren Erden durch Eisen und Zink.

A. Schwefelsaure Kalkerde.

Schwefelsaure Kalkerde mit *Eisen* im Porzellantiegel geglüht, liefert eine schwarzgraue Masse von metallischem Aussehen, den Geruch nach Hydrothiongas ausstofsend und also Schwefelcalcium enthaltend. Gepulvert und mit kochendem Wasser behandelt, giebt sie nur wenig Sulphuret an dieses ab, von Salzsäure aber wird sie mit gelber Farbe und Entwicklung von vielem Schwefelwasserstoffgas gelöst. Aber *welches* Oxyd des Eisens neben Schwefelcalcium entstanden, war zu ermitteln. Hierzu wurde wenig Eisen mit vielem schwefelsauren Kalk geglüht und die Menge des zerlegten Salzes bestimmt.

1) 1,428 Grm. feinen Drahtes wurde mit dem Dreifachen an schwefelsaurem Kalke geglüht, die Masse mit kochender Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, die überschüssige Säure durch vorsichtiges Abdampfen entfernt, das Chlorcalcium in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt und so direct die Menge des zerlegten schwefelsauren Salzes wieder erhalten; dieselbe betrug 1,139 Grm.

2) 1,14 Grm. Eisen zerlegten 0,863 Grm. schwefelsauren Kalks.

3) 1,214 Grm. Eisen bewirkten die Zersetzung von 1,027 Grm. schwefelsaurer Kalkerde.

Die gefundenen Resultate weichen bedeutend von einander ab, und die verschiedenen Verhältnisse zeigen, dafs in den einzelnen Fällen durch gleiche Mengen Eisen un-

Digitized by Google

gleiche Quantitäten des schwefelsauren Salzes zerlegt wurden und neben Schwefelcalcium verschiedene Oxyde, oder vielmehr Gemenge mehrerer Oxydationsstufen entstanden sind.

Hätte sich nur Eisenoxyduloxyd gebildet, so war der Gang der Zerlegung dieser: $\dot{Ca}\,\ddot{S} + 3\,Fe = Ca\,S + \ddot{Fe}\,\ddot{Fe}$

Für die Bildung von Oxyd waren 8 Atome Eisen auf 3 Atome schwefelsaure Kalkerde erforderlich: $3\,\dot{Ca}\,\ddot{S} + 8\,Fe = 3\,Ca\,S + 4\,\ddot{Fe}$ Die gefundenen Zahlen aber sind:

	1.	2.	3.
$\dot{Ca}\,\ddot{S}$	44,3	43,1	45,83
Fe	55,7	56,9	54,17

die den Formeln entsprechenden Verhältnisse:

$\dot{Ca}\,\ddot{S}$	44,74	$3\,\dot{Ca}\,\ddot{S}$	47,66
3 Fe	55,26	8 Fe	52,34

Die Zahlen des ersten und zweiten Versuchs scheinen für die Bildung von Oxyd-Oxydul zu sprechen, doch zeigt die dritte Analyse, dafs noch mehr Sauerstoff vom Eisen aufgenommen werden könne. So ist es denn ersichtlich, dafs in keinem der angestellten Versuche eine so vollständige Zerlegung erreicht war, als sie die Theorie erfordert. Da die mechanische Mengung der Substanzen sich nicht mit Genauigkeit anstellen läfst, und dieselben auch nicht in wirklichen Flufs kommen und sich dadurch gleichmäfsiger mischen, so ist diese Unvollständigkeit leicht zu erklären. Analoge Erscheinungen zeigt die Zerlegung des schwefelsauren Baryts durch Eisen, und es können die bei Beschreibung derselben aufzuführenden Analysen als Bestätigung der Annahme dienen, dafs, bei ganz vollständiger Einwirkung des Eisens auf schwefelsaure Kalkerde, dieselbe durch folgende Formel darzustellen sey:

$$3\,\dot{Ca}\,\ddot{S} + 8\,Fe = 3\,Ca\,S + 4\,\ddot{Fe}$$

Reines *Zink* mit schwefelsaurer Kalkerde geglüht, giebt eine gelbliche, lockere und etwas gesinterte Masse; diese ent-

Digitized by Google

entwickelt weder für sich, noch beim Anhauchen, noch beim Uebergiefsen mit Essigsäure die mindeste Spur von Hydrothiongas, wohl aber sogleich, wenn sie mit Salzsäure behandelt wird. Es ist mithin kein Schwefelcalcium, sondern Schwefelzink gebildet worden.

Wasser löst nur eine sehr geringe Menge von Kalkerde auf, die frei von Sulphuret ist und eine Kupferlösung nicht im Geringsten bräunt. Essigsäure löst aus der Substanz neben Kalkerde auch Zinkoxyd auf. Es hat mithin bei der Zersetzung der schwefelsauren Kalkerde durch Zink, dieses sich mit den Elementen der Schwefelsäure verbunden und die Base ausgeschieden:

$$\dot{Ca}\,\ddot{\dot{S}} + 4\,Zn = \dot{Ca} + 3\,\dot{Zn} + Zn\,S.$$

Die Beobachtung Berthier's [1]): *„La chaux décompose aussi le sulfure de zinc, mais seulement à l'aide du charbon“* widerspricht einer solchen Zerlegung nicht.

Schon beim Erhitzen kleiner Quantitäten Zink mit schwefelsaurem Kalke zeigt sich plötzlich eine äufserst heftige Deflagration, die gewöhnlich am Boden beginnt und in einem Augenblick die ganze Masse ergreift. Zinkdämpfe werden entwickelt und glühende Theile herausgeschleudert, so dafs die Erscheinung nicht ganz ohne Gefahr zu beobachten ist.

B. Schwefelsaurer Baryt.

Schwefelsaurer Baryt, mit *Eisen* gemischt, bis zur Rothglühhitze erwärmt, wird zerlegt und in eine metallisch erscheinende halbgeflossene Masse umgeändert, deren äufsere Eigenschaften auch durch vieles überschüssiges Metall, sowie durch viel schwefelsaures Salz sich nicht verändern. Wieder findet sich das Eisen mit dem Sauerstoff, das Baryum mit dem Schwefel in Verbindung. Die gepulverte Substanz, mit kochendem Wasser behandelt, giebt an dieses nur wenig Schwefelbaryum ab, so dafs auch durch langes Kochen bei weitem nicht alles Salz aufgenommen wird.

Um die Menge des durch Eisen zerlegten schwefelsau-

1) *Traité des essais par la voie sèche, II,* 570. *I,* 408.

Digitized by Google

ren Baryts zu untersuchen, wurden grofse Mengen des letzteren mit kleinen Quantitäten des Metalls längere Zeit geglüht, das entstandene Schwefelbaryum durch Salzsäure in Chlorbaryum verwandelt, aufgelöst und filtrirt; durch Schwefelsäure wurde dann diejenige Menge des schwefelsauren Barytsatzes, welche zersetzt worden war, wieder gefällt und bestimmt.

1) 1,128 Grm. Eisen mit dem dreifachen Gewichte des schwefelsauren Salzes gemischt, gaben nach obiger Behandlung 1,495 Grm.

2) 1,125 Grm. Eisen mit der vierfachen Menge schwefelsauren Salzes gaben 1,469 Grm.

3) 1,28 Grm. zerlegten von dem Achtfachen an schwefelsaurem Baryt 1,542 Grm.

4) 1,208 Grm. Eisen zersetzten 1,66 Grm. schwefelsauren Baryts.

5) 1,112 Grm. Eisen entsprachen 1,624 Grm. zersetzten Salzes.

6) 1,062 Grm. mit der zwölffachen Menge schwefelsauren Baryts geglüht, verwandelten 1,573 Grm. des letzteren in Schwefelbaryum.

Auch diese Zahlen weichen unter sich, so wie von der Berechnung, nicht unbedeutend ab, einige jedoch nähern sich derselben so weit, dafs sie die Verhältnisse für eine ganz vollständige Zersetzung ergeben.

Es kann *Eisenoxyduloxyd* oder nur *Oxyd* gebildet seyn:

$$\dot{Ba}\,\ddot{S} + 3\,Fe = Ba\,S + \dot{Fe}\,\ddot{Fe}$$

oder:

$$3\,\dot{Ba}\,\ddot{S} + 8\,Fe = 3\,Ba\,S + 4\,\ddot{Fe}$$

Dann enthalten 100 Theile von beiden:

$\dot{Ba}\,\ddot{S}$	58,08	$3\,\dot{Ba}\,\ddot{S}$	60,92
$3\,Fe$	41,92	$8\,Fe$	39,08

Aus den gefundenen Zahlen ergeben sich in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dot{Ba}\,\ddot{S}$	57,00	56,63	54,64	57,88	59,36	59,70
Fe	43,00	43,37	45,36	42,12	40,64	40,30

Digitized by Google

Die ersten vier Versuche scheinen fast die Bildung von Oxyduloxyd zu beweisen, doch zeigen die durch den fünften und sechsten angegebenen Verhältnisse, dafs das Eisen bei dieser Zersetzung noch mehr Sauerstoff aufnehmen könne. Bei den beiden letzten Versuchen waren die gemischten Substanzen mit Wasser befeuchtet worden und so eine innigere Berührung und sogleich auch eine vollständigere Einwirkung herbeigeführt.

Die von der Theorie geforderte *Art* der Einwirkung ist also:

$$3\,\dot{Ba}\,\ddot{S} + 8\,Fe = 3\,Ba\,S + 4\,\dddot{Fe}$$

Vergleicht man die Zersetzung des schwefelsauren Baryts durch *Eisen* mit der durch *Kohle*, so ist bekannt, dafs die letztere nur bei sehr langer Einwirkung einer starken Gluth ziemlich vollständig erfolgt, so dafs zur Bereitung des Schwefelbaryums man sich oft der Hitze der Kalköfen zu bedienen pflegt. Viel leichter erfolgt die Zerstörung der Schwefelsäure durch *Eisen*, denn sobald die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hat, ist bei einem Ueberschusse von Eisen die Einwirkung schon vollendet. Aus der gepulverten Mischung aber wird das Schwefelbaryum nur sehr unvollständig durch langes Kochen mit Wasser gelöst.

Zur Bereitung des Chlorbaryums auf directe Art aus dem Schwerspathe haben v. Driesen [1]) und Bucholz [2]) sich der Schmelzung mit Chlorcalcium bedient und jenes Salz von dem entstandenen Gipse durch kochendes Wasser und schnelles Filtriren getrennt. Duflos [3]) setzt Kohle hinzu, um den schwefelsauren Kalk in schwer lösliches Sulphuret zu verwandeln, und nach Mitscherlich [4]) wird eine fast unlösliche Verbindung aus Schwefelcalcium, Kalkerde und Schwefeleisen erhalten, wenn neben Kohle noch Eisenfeilicht sich in der Mischung befindet.

1) Gmelin's Handbuch der Chemie II, 158.
2) Berzelius's Lehrbuch der Chemie IV, 237.
3) Jornal für Chemie und Physik von Schweigger, LXV, 236.
4) Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, Vol. II. Abth. I. S. 114.

Digitized by Google

Wird die letztere Methode angewendet, so schien mir bei der Schnelligkeit, mit der das Eisen die Zerlegung der schwefelsauren Kalkerde herbeiführt, diefs Metall an der Zersetzung selbst schon einen wesentlichen Antheil zu nehmen, so dafs, im Fall Eisen genug vorhanden wäre, auch ohne Kohle jenes Präparat wohl herzustellen seyn würde. 2 Theile Schwerspath wurden mit 2 Theilen Eisen zu der Auflösung von einem Theile Chlorcalcium gesetzt, und diese bis zur Trockenheit abgedampft, hierauf die Mischung nur kurze Zeit in einem eisernen Tiegel geglüht, noch heifs ausgeschöpft, und nach dem Erkalten und Pulvern mit kochendem Wasser behandelt. Diefs zog mit Leichtigkeit alles gebildete Chlorbaryum aus, und die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung (um eine Spur aufgelösten Schwefelcalciums zu zerlegen) gab gute Krystalle jenes Salzes. Diese Bereitungsart gelingt stets gut, wenn nicht zu lange eine hohe Temperatur angewendet wurde. Hierdurch nämlich nimmt die Masse einen festeren Zustand an, wodurch ihr Pulver schwerer durch Wasser erschöpft wird, und es scheint das Chlorbaryum durch hohe Temperatur sich mit dem Gemisch des oxydirten Eisens und des Schwefelcalciums auf ähnliche Art, wie auch gröfsere Mengen schwefelsauren Baryts oder Kalks mit den Zersetzungsprodukten durch Eisen zusammenschmelzen, zu verbinden.

Feilspähne von reinem *Zink* bilden mit schwefelsaurem Baryt durch Zerlegung desselben eine sehr compacte grünlichgelbe geruchlose Masse, die mit Essigsäure behandelt, Zinkoxyd und Baryt verliert, mit Salzsäure Hydrothion entwickelt (nicht aber mit Essigsäure), mithin Baryt nebst Zinkoxyd und Schwefelzink enthält.

$$\dot{Ba}\,\ddot{S} + 4\,Zn = \dot{Ba} + 3\,\dot{Zn} + Zn\,S$$

Bei der Zerlegung findet eine schöne Deflagration statt, von starkem Geräusch begleitet, aber weniger heftig und momentan als bei der Einwirkung des Zinks auf schwefelsauren Kalk. Wird die entstandene Mischung gepulvert und längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, so bildet

Digitized by Google

sich eine Auflösung von Barythydrat, die durchaus frei von Schwefelbaryum ist, und auch wohl nach dem Filtriren und Erkalten Krystalle von Barythydrat absetzt. Aber auch 24 Stunden mit verschiedenen Mengen kochenden Wassers behandelt, wird bei weitem nicht alle Baryterde gelöst. Die Baryterde geht nämlich mit dem Zinkoxyde, ebenso wie mit anderen Metalloxyden, Verbindungen beim Schmelzen ein, die durch siedendes Wasser nur theilweise zerlegt werden. Wäre die Baryterde nicht in einem so schwer löslichen Zustande in der Verbindung, so würde die Zerlegung mit Zink eine leichte und vortheilhafte Methode zur Bereitung eines reinen Aetzbaryts und mancher Barytpräparate abgeben. (Noch viel schwieriger ist das Barythydrat, wenn der käufliche gemahlene Schwerspath, der oft bedeutende Mengen von Sand enthält, durch Zink zerlegt wird, löslich, da sich dann kieselsaure Verbindungen gebildet haben.)

Die aus der Zerlegung des schwefelsauren Baryts entstandene Verbindung treibt aus den kochenden Lösungen des Chlorammoniums und des salpetersauren Ammoniaks Ammoniak aus, und Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt lösen sich auf. So wird auch durch jene aus der Lösung des Chlorcalciums Kalkhydrat gefällt und Chlorbaryum gebildet. Salpetersaurer Kalk zeigt jedoch kein ähnliches Verhalten. Ebenso wie durch Zersetzung mit Eisen läfst sich auch durch Zink aus Chlorcalcium und Schwerspath Chlorbaryum darstellen.

C. Schwefelsaurer Strontian.

Die reine schwefelsaure Strontianerde wird durch *Eisen* erst bei höherer Temperatur als schwefelsaure Kalkerde und Baryterde zerlegt. Die gepulverte Masse giebt aber an kochendes Wasser leichter Schwefelstrontium ab, doch bei weitem nicht Alles, was in ihr enthalten ist. Aus der erkalteten Lösung schiefsen Krystalle von Strontianhydrat an.

Aehnlich verhält sich der gepulverte Coelestin.

1) 1,176 Grm. Eisen wurden mit dem doppelten Gewicht schwefelsauren Strontians im Porzellantiegel längere

Digitized by Google

Zeit geglüht, die erhaltene Masse in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft, und das entstandene Chlorstrontium in Alkohol gelöst. Hierin gab Schwefelsäure einen Niederschlag von 1,197 Grm. schwefelsauren Strontians, die durch das Eisen zerlegt worden waren.

2) 1,132 Grm. Eisen mit ungefähr 4 Grm. schwefelsauren Strontians geglüht, zerlegten 1,157 Grm.

In 100 Theilen also:

	Gefunden:		Berechnet:	
	1.	2.		
$\dot{Sr}\dddot{S}$	50,1	50,5	$3\,\dot{Sr}\dddot{S}$	55,25
Fe	49,9	49,5	8 Fe	44,75

Weder bei der Zerlegung des schwefelsauren Kalks noch bei der des schwefelsauren Baryts wichen die gefundenen Verhältnisse so bedeutend ab, als hier; und dennoch läfst sich aus der Analogie schliefsen, dafs auch hier bei vollständiger gegenseitiger Einwirkung die Zersetzung in folgender Weise stattgefunden haben würde:

$$3\,\dot{Sr}\dddot{S} + 8\,Fe = 3\,Sr\,S + 4\,\ddot{Fe}$$

Wie ich beim schwefelsauren Baryt die Bereitung des Chlorbaryums ohne Kohle beschrieben habe, so läfst sich auch Chlorstrontium aus dem Coelestin darstellen. Auch wenn hierbei eine höhere Temperatur längere Zeit andauerte, blieb das Salz ziemlich gut löslich, besonders wenn ein Ueberschufs von Eisen vorhanden war. So gab eine Mischung von sieben Theilen Eisen mit fünf Theilen Coelestin und drei Theilen Chlorcalcium ganz gute Resultate.

Zink verwandelt durch Zersetzung den reinen schwefelsauren Strontian in eine ähnliche Masse, als den schwefelsauren Baryt, doch ist dieselbe weniger fest. Wasser löst durch langes Kochen daraus keine grofse Menge Strontianerdehydrat, und noch weniger aus dem zersetzten Coelestin, bei dessen Zerlegung übrigens keine zusammenhängende Masse sich bildete, auch nie eine Feuererscheinung beobachtet wurde.

Digitized by Google

Die Einwirkung des Zinks auf schwefelsauren Strontian mufs der Formel: $\dot{Sr}\,\ddot{\dot{S}} + 4\,Zn = \dot{Sr} + 3\,\dot{Zn} + Zn\,S$ entsprechen.

Auch mit Hülfe dieser Zerlegung läfst sich aus dem Coelestin Chlorstrontium darstellen.

D. Schwefelsaure Magnesia.

Wenn schwefelsaure Magnesia mit *Eisen* gemischt und geglüht wird, so entweicht viele schweflige Säure und es bleibt eine Masse von eisengrauem Ansehen zurück, die nur an einzelnen Stellen weifse Magnesia und wenig schwefelsaures Salz enthält. Die Menge des letzteren ist nur sehr gering:

1) In 2,23 Grm. schwefelsaurer Magnesia mit 1,29 Grm. Eisen geglüht, blieben noch zurück 0,058 Grm. des Salzes.

2) In 2,6 Grm. schwefelsaurer Magnesia mit 1,368 Grm. Eisen erhitzt, fanden sich noch unzersetzt 0,016 Grm.

Durch andere Versuche aber fand sich, dafs schwefelsaure Magnesia für sich schon bei *starkem* Rothglühen im verschlossenen Tiegel einen grofsen Theil der Säure verliert.

1) 2,263 Grm. nämlich verloren im Windofen in einer Viertelstunde 0,034 Grm., d. i. 1,5 Proc.

2) 2,17 Grm. verloren in ein und einer halben Stunde 0,45 Grm., d. i. 20,74 Proc., also ungefähr den dritten Theil aller darin enthaltenen Säure.

In beiden Fällen enthielt die Substanz keine Spur von Schwefelmagnesium, so dafs keine Reduction durch eingedrungenes Kohlenoxydgas anzunehmen war.

Es konnte also nicht der Verlust, den schwefelsaure Magnesia durch Glühen mit Eisen erlitt, als schweflige Säure gerechnet werden. Die zurückgebliebene Masse enthielt kein Schwefelmagnesium, wohl aber neben Oxyd und Oxydul des Eisens eine Spur von Schwefeleisen. Eine kleine Menge des Salzes blieb ferner unzerlegt, der gröfste Theil aber zerfiel in schweflige Säure und in Sauerstoff, welchen letzteren das Metall aufnahm und zwar neben etwas Schwefel. Diese kleine Menge Schwefelmetall scheint erst in Folge

Digitized by Google

einer zweiten Zerlegung, nämlich aus der schwefligen Säure oder aus der frei entweichenden Quantität Schwefelsäure entstanden zu seyn.

Zink zerlegt die schwefelsaure Magnesia ganz ähnlich dem Eisen. Aber auch hier tritt wie bei den übrigen schwefelsauren Salzen eine Deflagration ein, und zwar mit einer ganz aufserordentlichen Schnelligkeit und Heftigkeit. Schweflige Säure und Zinkdämpfe entweichen in Menge und glühende Theile werden oft mit Gewalt fortgeschleudert.

E. Neutrale schwefelsaure Thonerde.

Die Einwirkung des *Eisens* auf neutrale schwefelsaure Thonerde ist, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur sehr gering. In der Hitze nämlich verliert das Salz fast alle Säure. Wenn die Dämpfe aufhören zu entweichen, so zeigt sich ein ganz schwacher Geruch nach schwefliger Säure, und im Tiegel findet sich weifse Thonerde mit Eisen gemengt, dessen Oberfläche ein wenig Sauerstoff und Schwefel aufgenommen hat. Beide Stoffe hat das Metall wohl nicht dem Salze, sondern den Dämpfen der Säure entzogen.

Ebenso verhält sich *Zink* gegen neutrale schwefelsaure Thonerde. Nur war hier kein Geruch nach schwefliger Säure, auch im Rückstande keine Spur von Schwefelmetall zu entdecken.

Resultate.

Auch abgesehen von der Zerlegung der Metallsalze durch *Eisen und Zink* (bei welchen durch Ausscheidung regulinischer Metalle und andere Umstände noch eine gröfsere Mannigfaltigkeit in den Producten entsteht), läfst sich schon aus den hier abgehandelten Erscheinungen, mit Hinzuziehung des Verhaltens der Hydrate der Schwefelsäure gegen jene Metalle, ersehen, dafs die Art der Einwirkung derselben auf die Schwefelsäure, je nachdem sie *frei* oder *in Verbindung* mit andern Substanzen ist, eine sehr verschiedene seyn könne, ebenso wie die Producte, welche dadurch gebildet werden.

Digitized by Google

1. Zuerst beobachten wir eine *Auflösung* beider Metalle, *ohne Zerlegung der Säure,* aber unter Zersetzung des Wassers, zu schwefelsauren Salzen unter dem Einfluſs der verdünnten Säure und des schwefelsauren Ammoniaks.

2. Sodann finden wir, daſs die Schwefelsäure in der Art durch beide Metalle zerlegt werde, daſs dieselben *einen Theil des Sauerstoffs* aufnehmen. Dieſs findet statt beim ersten Hydrat, bei der rauchenden Säure, so wie bei der schwefelsauren Magnesia. Es sind aber Wasser und Magnesia offenbar die schwächsten der untersuchten Basen, auf deren schwefelsaure Verbindungen ein Einfluſs jener Metalle zu bemerken ist. Aehnlich verhalten sich übrigens auch die Metallsalze der Schwefelsäure gegen Eisen und Zink.

3. *Der ganze Sauerstoff,* nicht aber der Schwefel, geht mit dem Metalle eine Verbindung ein, wenn *Eisen* die schwefelsauren alkalischen Erden (mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia) und wenn *Zink* die schwefelsauren Alkalien zersetzt.

4. *Beide Elemente der Schwefelsäure* (kleine zufällige Abweichungen abgerechnet) gingen vollständig an die Metalle über, wenn sie in den Dämpfen der wasserfreien Säure glühten. Ferner nahm *beide Bestandtheile* völlig das *Eisen* auf bei der Zerlegung des schwefelsauren Kali's und Natron's, und *Zink,* indem es die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden (ausgenommen das der Magnesia) zersetzte.

Bei dieser Einwirkung des Eisens entstehen aber noch zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben neben Schwefeleisen, nämlich:

a. Oxyd aus der Zersetzung der schwefelsauren Alkalien, und wahrscheinlich auch bei vollständiger Zerlegung des schwefelsauren Kalks, Baryts und Strontians;

b. Oxydul-Oxyd, aus der Zerlegung der wasserfreien Säure.

Wenn schon beide hier betrachteten Metalle im Allgemeinen ziemlich ähnlich wirken, so bringt die gröſsere Zahl

Digitized by Google

der Oxydationsstufen des Eisens eine gröfsere Mannigfaltigkeit in seine Producte. *Alle drei Oxyde* sahen wir sich bilden: *Oxydul* im schwefelsauren Salze, und *Oxyd* sowie *Oxydul-Oxyd* da, wo wir sie unter *a.* und *b.* aufgeführt haben. Diesen drei Oxydationsstufen entspricht in den ähnlichen Verbindungen des Zinks nur *das eine Oxyd.*

Aber bei weitem der merkwürdigste Unterschied tritt in dem Wechsel des Verhaltens beider Metalle gegen die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden hervor. Denn hier zeigt sich, dafs, wo bei der Zersetzung das *Eisen beide Bestandtheile* der Schwefelsäure aufgenommen hat, das *Zink* sich nur mit dem *Sauerstoff* verband, und wo *letzteres* Metall zu *Oxyd* und *Schwefelmetall* geworden ist, das *Eisen* nur mit dem *Sauerstoff* in Verbindung trat.

VIII. *Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether; von F. Voegeli.*

Indem die neuere Chemie die verwickelten Zusammensetzungen organischer Verbindungen nach dem Vorbilde der unorganischen auf sogenannte nähere Bestandtheile zurückzuführen strebte, die wiederum ihrerseits aus einfachern Verbindungen oder den Elementen selbst gebildet werden, bot sich ihr eines der wirksamsten Mittel dar in der Einwirkung unorganischer Säuren auf organische Körper.

Mannigfache Untersuchungen in dieser Richtung zeugten bald von der Fruchtbarkeit des betretenen Feldes, und indem sie unter Anderem auf zwei Reihen von neuen Verbindungen führten, nämlich auf die der Aetherarten und ihrer Verbindungen und diejenige der sogenannten gepaarten Säuren, gewannen sie für die theoretischen Ansichten über die Zusammensetzung organischer Verbindungen eine hohe Bedeutung.

Digitized by Google

Diejenigen Verbindungen insbesondere, welche aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper hervorgehen, sind durch die Bemühungen der Chemiker zu grofser Zahl angewachsen. Unter diesen bilden die aus Alkohol und Aether erhaltenen unstreitig die interessantesten und genauest bekannten. Aus den Untersuchungen, deren Gegenstand dieselben geworden sind, ist hervorgegangen, dafs, je nach dem die Säure im wasserhaltigen oder wasserfreien Zustande, und je nach der Temperatur bei welcher sie einwirkt, ganz verschiedene in der Regel saure Verbindungen gebildet werden, die zwar meist die Bestandtheile von Schwefelsäure und Aether enthalten, sich aber theils durch ein verschiedenes Verhältnifs der nähern Bestandtheile, theils durch eine verschiedene Anordnung der entfernteren unterscheiden.

Der Phosphorsäure und ihrem Verhalten zu organischen Körpern ist bis jetzt eine viel geringere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Nach den fruchtlosen Bemühungen von Scheele [1]) und Andern gelang es Boudet [2]) und Boulay [3]) mittelst dieser Säure aus Alkohol Aether zu gewinnen, Lassaigne [4]), Pelouze [5]) und Liebig [6]) bildeten und untersuchten eine Aetherphosphorsäure, Wurtz [7]) Verbindungen von phosphoriger Säure mit Aether und Amyloxyd, Kane [8]) Verbindungen, die wahrscheinlich Essiggeistäther mit Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure enthalten. Fremy [9]) erkannte die im Gehirn vorkommende Oleophosphorsäure als eine gepaarte Phosphorsäure, und Gob-

1) Crell's Chemische Annalen. 1784. St. 10. S. 334.

2) *Annales de chimie, T. XL.*

3) Gilbert's Annalen. 1813. XLIV.

4) *Annales de chimie et de physique. XIII.* 294.

5) *Annales de chimie et de physique.* 1833. *LII.*

6) Annalen der Pharmacie. VI. 129. 149.

7) *Annales de chimie et de physique.* 3 *série. XVI.* 218 *Comptes rendus. XXI.* 354.

8) Poggendorff's Annalen. XXIV. 473.

9) *Annales de chimie et de physique.* 3 *série. II.* 463.

Digitized by Google

ley [1]) zeigte, dafs die von Pelouze [2]) künstlich dargestellte Glycerin-Phosphorsäure sich im Eigelb vorfindet.

Diese Untersuchungen liefsen mit Bestimmtheit erkennen, dafs sowohl die Phosphorsäure als die niedrigern Oxydationsstufen des Phosphors ganz analoge Erscheinungen und Verbindungen veranlassen, wie die wasserhaltige Schwefelsäure, welche letztern Angaben, indem sie wahrscheinlich machen, dafs der Phosphor als gepaarte Phosphorsäure im Organismus vorkommt, nicht unbegründete Erwartungen für die thierische Physiologie erregten.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist bis jetzt ausschliefslich in ihrer Wasser entziehenden Einwirkung auf organische Verbindungen, wie Campher, Aethal, Margarinsäure u. s. w., und in neuster Zeit auch auf ammoniakalische Salze studirt, oder vielmehr als Mittel zur Darstellung einer Reihe von interessanten Zersetzungsproducten gebraucht worden.

Ob sie, wie die Analogie der wasserfreien Schwefelsäure vermuthen läfst, selbst und zwar eigenthümliche Verbindungen mit organischen Körpern zu bilden vermag, ist eine Frage, die bis jetzt unbeantwortet geblieben ist.

Zur Beantwortung dieser Frage hofft der Verfasser einige Beiträge zu liefern durch nachfolgende Versuche, die er über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol angestellt hat.

Kuhlmann [3]) hat zwar schon Versuche über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Alkohol bekannt gemacht, allein seine Aufmerksamkeit galt mehr der Aether- und Elaylbildung in höherer Temperatur als den unter diesen und andern Umständen entstehenden Verbindungen.

Es war mir verstattet, die vorliegenden Versuche im Laboratorium des Herrn Prof. Magnus auszuführen; ich benutze daher hier die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer sowohl für diese Vergünstigung als für den wohl-

1) *Comptes rendus. XXI.* 467.
2) *Comptes rendus. XXII.* 718.
3) Annalen der Pharmacie. XXXIII. 217.

Digitized by Google

wollenden Rath, durch den er mir wesentliche Unterstützung bot, öffentlich den wärmsten Dank auszusprechen.

Den Ergebnissen der erwähnten Versuche mögen indefs einige andere vorangehen, die theils die Einwirkung des Phosphors auf Aether zum Gegenstande haben und den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildeten, theils aber die Aetherphosphorsäure betreffen, und zum Behufe der Beurtheilung der durch wasserfreie Phosphorsäure erhaltenen Verbindungen nöthig erschienen.

Verhalten des Phosphors zum Aether.

Phosphor, der einige Zeit mit Aceton oder Aether in Berührung bleibt, erzeugt nach Zeise [1]) mehrere saure Verbindungen, die Phosphor und organische Substanz enthalten. Zeise stellte dieselben auf die Weise dar, dafs er den Aether, in welchem Phosphor mehrere Tage im vertheilten Zustande gelegen hatte, von diesem abgofs, bis auf $\frac{1}{10}$ abdestillirte, die zurückgebliebene saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnte und mit Barytwasser sättigte. Er erhielt hierdurch drei verschiedene Barytsalze: ein unlösliches, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches. Die Säure des letztern bezeichnete dieser Chemiker mit dem Namen Phosphätsäure. Die Natur dieser Verbindungen ist nicht weiter bekannt geworden. Mit dem Zwecke, dieselben zum Gegenstande einer nähern Untersuchung zu machen, wiederholte ich die Versuche von Zeise.

Der Phosphor wurde in warmem Wasser geschmolzen, durch heftiges Schütteln unter äufserer Abkühlung im fein vertheilten Zustande erhalten, und zu wiederholten Malen erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. In diesem Zustande wurde er in eine mit rectifizirtem Aether gefüllte Flasche gebracht und einige Tage unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen, der Aether dann abgegossen, nach Zeise's Vorschrift abdestillirt, der saure Rückstand mit Wasser verdünnt, die hierbei getrübte Lösung durch Filtration geklärt und mit Barytwasser gesättigt. Es bestä-

1) Annalen der Pharmacie. XLI. 27, 33. LIII. 76.

Digitized by Google

tigten sich die Beobachtungen von Zeise, nämlich die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages und die Bildung eines löslichen Barytsalzes, das mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, sich sehr bald schwärzenden Niederschlag, mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, in Essigsäure löslichen Niederschlag erzeugt, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingedampft, eine krystallinische Masse zurückläfst, die sich als Phosphor und organische Substanz enthaltend erweist.

Für's erste wurde vorzugsweise diese, welche den sogenannten phosphätsauren Baryt ausmacht, in Untersuchung genommen.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Mengen dieses Salzes waren indefs sehr gering, selbst mehrwöchentliches Stehen des mit Aether zusammengebrachten Phosphors gab keine ergiebigere Ausbeute.

Da die zur Destillation des Aethers nöthige Wärme die Säuren nicht zu zersetzen schien, so liefs sich versuchen, ob Anwendung von Wärme die Bildung der Säuren befördere.

Der Aether wurde daher mit dem wie früher gewaschenen und gepulverten Phosphor einer mehrstündigen Digestion unterworfen. Es bildeten sich in Folge dieser Operation zwei Schichten; die obere, gröfstentheils Aether, wurde abdestillirt, die untere, viel geringere, welche die Säuren mit etwas Wasser aus dem angewandten Aether enthielt, wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt und Barythydrat gesättigt. Die Menge des so erhaltenen phosphätsauren Baryts war sichtlich beträchtlicher als früher, indefs immer noch wenig bedeutend.

Ein Versuch, bei welchem ein halbes Pfund Phosphor mit Aether während acht Stunden digerirt worden, ergab nur wenige Gramme dieses Salzes.

Die Lösung des Salzes läfst sich in der Wärme nicht ohne sauer zu werden eindampfen; es mufste diefs daher im luftleeren Raume geschehen. Die neutrale Lösung desselben giebt, wie schon erwähnt, mit salpetersaurem Blei-

Digitized by Google

oxyd einen Niederschlag, der indefs nicht alle Säure enthält, denn die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit hinterläfst beim Eindampfen einen Rückstand, der für sich erhitzt brennbare Gase, unter anderm Phosphorwasserstoff, entwickelt und Kohle hinterläfst. Es geht hieraus hervor, dafs der sogenannte phosphätsaure Baryt zwei Säuren enthält, die beide Phosphor und organische Substanz enthalten, sich aber durch die Löslichkeit und Unlöslichkeit ihres Bleisalzes unterscheiden. Dafs jener mit salpetersaurem Bleioxyd erzeugte Niederschlag wirklich organische Substanz enthalte, bewiesen einige vorläufige Analysen, die durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Schiffchen unter Zuleitung von Sauerstoff ausgeführt wurden. Die Resultate waren, wie vorauszusehen, noch wenig übereinstimmend; sie ergaben indefs bis 4 Proc. Kohlenstoff, bis 1 Proc. Wasserstoff auf mindestens 95 Proc. phosphorsauren Bleioxyd.

Die Wärme schien nach dem obigen Versuche die Bildung der Säuren zwar zu unterstützen, allein die geringen Mengen, die erhalten wurden, liefsen zugleich auf nachherige Zersetzung derselben schliefsen. Um diese letztere zu verhindern, digerirte ich den Aether mit Phosphor und kohlensaurem Baryt, welcher letzterer die Säuren unmittelbar nach ihrer Bildung aufnehmen sollte. Das Resultat des Versuchs war nicht günstiger.

Die geringen Mengen der unter den angegebenen Umständen gebildeten Säuren, die Unveränderlichkeit, die der Aether dabei zu zeigen schien, führten auf die allerdings von Zeise widersprochene Vermuthung, dafs der Phosphor selbst gar keine Einwirkung auf den Aether ausübe, dafs vielmehr die erhaltenen Producte den Oxydationsstufen des Phosphors, deren Bildung so schwierig zu vermeiden ist, zugeschrieben werden müfsten. Die bekannten Verbindungen von Phosphorsäure und phosphoriger Säure mit Aether machten wenigstens eine solche Einwirkung denkbar.

Bei der oberwähnten Pulverung des Phosphors war in der That eine solche Oxydation nicht zu vermeiden, was das Waschwasser jedesmal durch eine Reduction des sal-

Digitized by Google

petersauren Silberoxyds anzeigte. Wurde das Pulver in einer Schale so lange mit ausgekochtem Wasser gewaschen, bis das Wasser kein Silber mehr reducirte, und zwar mit der Vorsicht, dafs der Phosphor immer unter Wasser blieb, der Phosphor dann hierauf in demselben Gefäfse unter Wasser geschmolzen, so zeigte das Wasser auch gleich wieder die Bildung einer Oxydationsstufe an. Diese Erscheinung wiederholte sich bei jedesmaligem Schmelzen.

Um über die ausgesprochene Vermuthung Gewifsheit zu erlangen, wurde der gepulverte Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Wasser, Alkohol und Aether so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reduction des salpetersauren Silbers mehr zeigte, und dann unter beständigem Abschlufs der atmosphärischen Luft mit Aether übergossen. Nachdem der Aether etwa 10 Tage mit dem Phosphor in Berührung gewesen, wurde derselbe im Kohlensäurestrom abdestillirt, der zurückgebliebene Phosphor mit ausgekochtem Wasser ausgezogen, letzteres auf einen Säuregehalt mit salpetersaurem Silber und Barytwasser geprüft. Dasselbe enthielt nur Spuren von Säure, die in keinem Verhältnifs standen zu den früher erhaltenen Mengen, und deshalb unzweifelhaft auf Rechnung der Schwierigkeiten fallen, die eine absolute Vermeidung der Oxydation des Phosphors bietet. Eine Wiederholung dieses Versuchs in etwas veränderter Form führte zu demselben Resultate. Es wurde der Phosphor im Kohlensäurestrom geschmolzen und Aetherdämpfe auf denselben geleitet. Es war hierbei durchaus keine Einwirkung irgend welcher Art zu bemerken; der Aether tropfte auf den geschmolzenen Phosphor, oder er strömte als Dampf gegen dessen Oberfläche und destillirte dann unverändert wieder weg, ohne dafs sich ein fremdartiges Product in der Vorlage ansammelte. Wurde nach beendigtem Versuch der Phosphor mit ausgekochtem Wasser gewaschen, so zeigte dieses ebenso geringe Spuren von Säure wie im vorhergehenden Versuch, die hier noch viel weniger in Betracht kommen, da es noch schwieriger war, die Oxydation des Phosphors völlig zu vermeiden.

Aus

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen darf wohl mit Bestimmtheit geschlossen werden, dafs unter den genannten Umständen keine Einwirkung des Phosphors auf Aether stattfindet; dagegen machen sie wahrscheinlich, dafs die Oxydationsstufen des Phosphors auf den Aether direkt einwirken und, sey es durch direkte Verbindung, sey es durch Zersetzung, Säuren bilden, die Phosphor, Kohlenstoff, Wssserstoff und Sauerstoff enthalten.

Die geringen Mengen phosphätsauren Baryts, welche mir die erwähnten Versuche gegeben hatten, gestatteten keine genauere Untersuchung; es ist indefs zu erwarten, dafs die Kenntnifs aller Producte der Einwirkung der verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors auf Aether, auch diejenige dieser unter dem Namen Phosphätsäure begriffenen Säuren zur Folge haben wird.

Einige Versuche, die von mir in dieser Beziehung über die Einwirkung der phosphorigen Säure angestellt worden sind, will ich hier nicht anführen, da mir deren Resultate noch nicht genügend erscheinen.

Verhalten der wasserhaltigen Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

Durch Einwirkung von wasserhaltiger Phosphorsäure auf absoluten oder starken Alkohol hat Lassaigne eine gepaarte Phosphorsäure, die oberwähnte Aetherphosphorsäure dargestellt.

Aus den schon angeführten Gründen wurden die Versuche von Lassaigne und Pelouze wiederholt und das Barytsalz dieser Säure nach der von dem letztern Chemiker angegebenen Methode dargestellt. Es ist nöthig, hier die charakterischen Eigenschaften, welche dieses Salz auch in andern Fällen leicht erkennen liefsen, anzuführen. Je nach den äufsern Umständen erhält man das Salz in Form schöner sechsseitiger Tafeln, in Gruppen langer Säulen oder krystallinischer Anhäufungen. Es zeichnet sich aus durch seine Löslichkeit in Wasser, die bei 40° ihr Maximum hat, in höherer und niedrigerer Temperatur sehr viel geringer

Digitized by Google

ist, so dafs eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung sich beim Erhitzen trübt, beim Erkalten wieder klärt, und durch die Reactionen, die es mit andern Metallsalzen giebt. Lösliche Bleisalze bringen nämlich einen weifsen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist, Silber und Kalksalze, krystallinische Fällungen hervor, die in Wasser nur schwer, keineswegs unlöslich sind. Durch seine Löslichkeit in Essigsäure unterscheidet sich das ätherphosphorsaure Bleioxyd von den Bleiphosphaten, die durch Fällung phosphorsaurer Salze mittelst Bleinitrat erhalten werden.

Pelouze schlofs aus der Analyse des Barytsalzes im wasserfreien Zustande auf folgende Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

$$C_4 H_6 O_2 + \dddot{P}h$$

Liebig aber zeigte durch die Analyse desselben Barytsalzes im wasserhaltigen Zustande, dafs die Säure Aether und nicht Alkohol enthalten und die Formel folgende

$$C_4 H_5 O + \dddot{P}h$$

seyn müsse.

Der Aether zeigt im freien Zustande so geringe Neigung sich mit Säuren zu verbinden, dafs es mir nicht ohne Interesse schien, zu untersuchen, ob es möglich, durch direkte Einwirkung eine Verbindung beider Körper hervorzubringen.

Wasserhaltige Phosphorsäure von starker Syrupconsistenz wurde in einer Flasche mit rectificirtem Aether geschüttelt, es ging sehr bald unter Wärmeentwicklung eine Vermischung vor sich, in Folge deren die Phosphorsäure ihr beinah dreifaches Volum Aether aufnahm, nach längerem Stehen und häufigem Schütteln wurde kein Aether mehr aufgenommen. Wenn nicht sorgfältig abgekühlt wurde, so schwärzte sich hierbei die Säure. Selbst Phosphorsäure, die so concentrirt worden war, dafs sie beim Erkalten erstarrte, erweichte mit Aether sehr bald und die Vereinigung ging vor sich. Wurde die so dünnflüssig gewordene Säure in Wasser verdünnt, so schied sich ein Theil Aether ab,

Digitized by Google

während das Wasser sich nicht merklich erwärmte. Von dieser Lösung wurde nun ein Theil mit kohlensaurem Bleioxyd, ein anderer mit kohlensaurem Baryt und Barythydrat gesättigt, ersterer gab kein leichtlösliches, dagegen neben phosphorsaurem Bleioxyd ein sehr schwerlösliches krystallschuppiges Bleisalz, das, auf Platinblech erhitzt, grau wurde, unter Ausstofsung schwacher Alkoholdämpfe. Der letztere Theil gab ein Wasser lösliches Barytsalz, welches ganz in denselben Formen krystallisirte, wie der ätherphosphorsaure Baryt, sich auch durch die Reactionen mit Bleisilber-Kalksalzen als mit demselben identisch erwies. Um keinen Zweifel über diese Identität übrig zu lassen, war es nöthig, das Salz zu analysiren. Der ätherphosphorsaure Baryt enthält aber Krystallwasser, das er schon durch Verwitterung an der Luft theilweise verliert, er zieht ferner im wasserfreien Zustande begierig Wasser an. Deshalb zog ich es vor, durch Fällung der wäfsrigen Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Bleioxyd das wasserfreie Bleisalz der Aetherphosphorsäure darzustellen und zu analysiren. Die Bestimmung des Bleioxyds geschah durch Fällen der salpetersauren Auflösung mittelst Schwefelsäure — die gefällte Lösung wurde erst, nachdem sie mit Alkohol versetzt worden, filtrirt —; die Bestimmung des phosphorsauren Bleioxyds, des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome [1]).

Aetherphosphorsaures Bleioxyd Grm.	gaben	Schwefelsaures Bleioxyd. Grm.	Bleioxyd.	
0,4015	—	0,3660	67,12 %	
		Phosphorsaures Bleioxyd.	Kohlensäure.	Wasser.
0,6275	—	0,5540	0,1620	0,0970
			Kohlenstoff.	Wasserstoff.
		88,28 %	7,04 %	1,75 %

Vergleichen wir diese Resultate mit den Werthen, welche die bekannte Zusammensetzung verlangt:

1) Die im Laufe dieser Untersuchung zu Grunde gelegten Atomgewichte sind folgende: H = 1; C = 6; O = 8; S = 16; Ph = 31,4; Pb = 103,7; Ca = 20,0; Ba = 68,6

Digitized by Google

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd . .	88,28	88,85
Bleioxyd	67,12	67,33
Phosphorsäure	21,16	21,55
Kohlenstoff	7,04	7,24
Wasserstoff	1,75	1,50
Sauerstoff	2,93	2,40
	100,00	100,00

so bestätigt sich obiger Ausspruch.

Es bildet sich also die Aetherphosphorsäure auch direkt durch Einwirkung der wasserhaltigen Phosphorsäure auf Aether, und zwar hierbei keine Säure, deren Bleisalz löslich wäre. Die Wichtigkeit letzterer Thatsache wird später erhellen.

Der Aether wird bekanntlich auch von wasserhaltiger Schwefelsäure absorbirt. G. Magnus [1]) hat gezeigt, dafs dieser Aether durch Wasser wieder vollständig kann ausgetrieben werden, so dafs die Schwefelsäure nicht die geringste Spur eines löslichen Barytsalzes bildet, wenn nur jedwede Erwärmung vermieden wird, dafs aber, sobald diese eintritt, Weinschwefelsäure gebildet wird. Diese Erwärmung hat bei dem obigen Versuche stattgefunden. Die beiden Säuren kommen daher darin überein, dafs sie sich direkt mit Aether verbinden können.

Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

I.

Die wasserfreie Phosphorsäure, die zu den folgenden Versuchen diente, wurde in der Weise dargestellt, welche von Mitscherlich (Lehrbuch, 4. Aufl. I.) beschrieben worden. Ich fand, dafs, wenn es sich um Darstellung gröfserer Quantitäten handelt, die Anwendung des Sauerstoffs sehr viel sicherer und bequemer ist, als die der atmosphärischen Luft. Die Luft erregt in der That vermöge

1) Poggendorff's Annalen. XXVII. 374.

Digitized by Google

ihres Stickstoffgehalts einen so starken Strom, dafs sehr häufig, selbst bei mäfsiger Erwärmung des Apparats, der Phosphor anfängt zu sublimiren, was stets unvollständige Verbrennung, die Verdunkelung des sonst stets klaren Kolbens und Verunreinigung der Phosphorsäure durch phosphorige Säure und Phosphor zur Folge hatte. Im Sauerstoffstrome dagegen brannte der Phosphor so ruhig ab, dafs die Operation Tagelang fortgeführt werden konnte, ohne einer unausgesetzten Ueberwachung zu bedürfen; es genügte von Viertelstunde zu Viertelstunde ein Stück Phosphor aufzugeben.

Wurde wasserfreie Phosphorsäure in rectificirten Aether eingetragen, so war ein bedeutendes Zischen und eine Erwärmung zu beobachten, die den Aether selbst bei äufserer Abkühlung zum schwachen Kochen brachte, während die Phosphorsäure Klumpen bildete, die erst nach längerm Liegen im Aether zu einem Syrup zerflossen. Zum Behufe einer minder heftigen Einwirkung wurde die Phosphorsäure unter einer, die Feuchtigkeit der Luft abhaltenden Glocke über entwässertem Aether aufgestellt, so dafs nur die Dämpfe desselben nach und nach absorbirt wurden. Die Phosphorsäure nahm dabei das Ansehn einer gelben, nur selten bei erhöhter Lufttemperatur bräunlichen zähen Masse an, die erwärmt Aether entwickelte. Erst nach längerer Zeit (acht bis vierzehn Tage) zerfloſs diese Masse unter Aufnahme von mehr Aether zu einem Syrup, der nicht mit Aether, wohl aber mit Alkohol mischbar war. Nach einem Versuche mit gewogenen Mengen nahmen 7 Loth wasserfreie Phosphorsäure ungefähr 7 Loth Aether auf. Der erhaltene Syrup wurde in Wasser gegossen, wobei sich trotz äufserer Abkühlung etwas, wenn auch wenig Aether abschied, und die Lösung mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser gesättigt. Es schied sich hierbei ein bedeutender Niederschlag unlöslicher und schwerlöslicher Barytverbindungen ab; von der davon getrennten barythaltigen Lösung wurde sodann ein Theil im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ein anderer im Sandbade bei etwa 40° C., ein dritter im

Digitized by Google

Wasserbade eingedampft. In allen Fällen wurde eine krystallinische Masse erhalten, die für sich und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, einen Gehalt an organischer Substanz anzeigte, und sich je nach der höhern oder niedern Temperatur, bei der sie eingedampft worden, mit Hinterlassung eines gröfsern oder geringern unlöslichen Rückstandes in Wasser löste. Diese Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd eine geringe Trübung, mit salpetersaurem Bleioxyd eine ähnliche, die durch Zusatz von Essigsäure verschwand, die indefs beide unwesentlich waren im Verhältnifs zum Barytgehalt der Lösung. Es war hierdurch die Bildung einer Säure gewifs, die sich durch die Löslichkeit ihres Silber- und Bleisalzes von der Aetherphosphorsäure unterschied. Die erwähnten Reactionen zeigten indefs zugleich, dafs sie mit einer andern gemengt war, deren Blei- und Silbersalz schwerlöslich sind, die somit Aetherphosphorsäure seyn konnte. Ein Theil des Barytsalzes, der im trocknen Zustande zu stark erwärmt worden, löste sich nur unvollkommen; der unlösliche Rückstand erwies sich als phosphorsaurer Baryt; die Lösung zeigte die oben erwähnten Reactionen mit Silber- und Bleisalzen in etwas verstärktem Maafse. Es schien diefs auf eine Zersetzung des neuen Barytsalzes zu deuten.

Um die neue Säure rein von ihrem wahrscheinlichen Zersetzungsproducte und der zweiten Säure zu erhalten, sättigte ich neue Quantitäten der über Aether zerflofsnen Phosphorsäure, nachdem sie in Wasser verdünnt worden, mit Bleiweifs, bis schliefslich hinzugesetztes, frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd nicht mehr zersetzt wurde. Es schieden sich auch hierbei unlösliche Bleiniederschläge aus; die davon filtrirte bleihaltige Lösung wurde in abgetrennten Theilen im luftleeren Raume und im Sandbade eingedampft. In beiden Fällen schied sich ein schwerlösliches Bleisalz in Form perlmutterglänzender Blättchen ab, im letztern wurde die Flüssigkeit, die zwar gesättigt schon sauer reagirte, stärker sauer und zersetzte von neuem kohlensaures Bleioxyd unter Abscheidung eines unlöslichen, organische Substanz

Digitized by Google

enthaltenden Niederschlages: eine Bestätigung der oberwähnten Zersetzung. Bei einer gewissen Concentration schied die Lösung in beiden Fällen Krystallgruppen in der Form des Thëins aus; diese wurden durch Umkrystallisiren bei möglichst geringer Erwärmung gereinigt. Für sich erhitzt, schmolzen diese Krystalle, zersetzten sich unter Ausstofsung eines höchst angenehmen ätherischen Geruchs und hinterliefsen eine weifse Masse, die vor dem Lothröhr die bekannte Reaction des phosphorsauren Bleioxyds zeigte. Die wäfsrige Lösung gab weder mit löslichen Silber- noch Kalksalzen Niederschläge: Reactionen, die genügten, um ein aus phosphorsaurem Bleioxyd und organischer Substanz bestehendes Salz erkennen zu lassen, das sich durch seine blofse Löslichkeit von dem aetherphosphorsaurem Bleioxyd unterschied.

Bei wiederholten Bereitungen ergab sich immer dasselbe Salz, was schon durch seine ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, später aber auch durch die Analyse festgestellt wurde. Die erhaltenen Mengen waren indefs auf gleiche Quantitäten angewandter Phosphorsäure verschieden, je nachdem die Phosphorsäure über Aether zerflossen oder in Aether eingetragen worden, je nachdem die gebildete zähe Masse gleich verdünnt und gesättigt oder deren vollständiges Zerfliefsen abgewartet worden war; und zwar stellten sich Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und vollständiges Zerfliefsen der Phosphorsäure als wesentliche Bedingungen für reichliche Bildung heraus. Im günstigsten Falle war das Verhältnifs der angewandten Menge Phosphorsäure zur erhaltenen Menge Bleisalz etwa wie 6 : 1, in einem der ungünstigsten wie 20 : 1.

Zu absolutem Alkohol zeigte die wasserfreie Phosphorsäure ein ganz ähnliches Verhalten. Wurde sie nach und nach eingetragen, so waren Zischen, Klumpenbildung und langsames Zerfliefsen der Phosphorsäure bemerklich, ganz wie beim Aether. Den Alkoholdämpfen unter Ausschlufs der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt, nahm sie rasch solche auf und zerfloſs schneller, wie über Aether. In Wasser

Digitized by Google

verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und eingedampft, gab die zerfloſsne Masse unter denselben Erscheinungen wie beim Aether dasselbe schön krystallisirte Salz, dessen Identität mit dem aus Aether erhaltenen die nachfolgenden Analysen ergeben.

Auch hier dieselben Bedingungen der Bildung, nur erfordert dieselbe geringere Zeit, und die Bereitung ist um ein Geringes ergiebiger. Im günstigsten Falle stellte sich nämlich das oberwähnte Verhältniſs wie 5 : 1. Wurde die Phosphorsäure unter äuſserer Abkühlung in Alkohol eingetragen und nach zweitägigem Stehen verdünnt und gesättigt, so war die Ausbeute geringer. War der Alkohol mit Wasser verdünnt, so wurde gar nichts erhalten.

II.

Das auf diese Weise erhaltene Bleisalz lieſs folgende Eigenschaften erkennen:

Es ist in kaltem Wasser leicht, in warmem noch leichter löslich; in verdünntem Alkohol leicht, in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer, in 40° warmem sehr leicht löslich. Je nach den Umständen kann es daher in sehr verschiedener Form erhalten werden; langsam in gelinder Wärme verdunstet, giebt die wäſsrige Lösung schöne Nadeln, oft meſsbare Krystalle; aus der warmen concentrirten Lösung erstarrt es beim Erkalten in theïnartigen Gruppen; aus der warmen Lösung in absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende krystallinische Massen aus. Letzteres Lösungsmittel läſst sich daher benutzen, um das unreine Salz mit Umgehung des wiederholten Umkrystallisirens mit einem Male frei von unlöslichem Bleisalz und freier Säure zu erhalten. Hierzu ist es indeſs nöthig, die Filtrationen der alkoholischen Lösung auf einem Trichter vorzunehmen, der durch heiſses Wasser erwärmt ist, indem sich sonst das Salz schon auf dem Filter wieder ausscheidet. Auf Wasser geworfen, zeigen Krystalle von passender Gröſse das auch bei andern Salzen beobachtete Tanzen auf der Oberfläche.

Digitized by Google

Einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt das Salz bei 180° C. und erstarrt wieder bei 175° C. zu einer sternförmig krystallinischen Masse, die sich beinahe vollständig wieder in Wasser löst.

Es ist schwer die Schmelzung vollständig vorzunehmen, ohne dafs sich ein Theil zersetzt; denn unmittelbar über dem Schmelzpunkte beginnt das Salz sich ohne Schwärzung zu zersetzen, indem es weifse Dämpfe, die der schon erwähnte ätherische Geruch charakterisirt, ausstöfst. Es gelang indefs mehrmals die Schmelzung ganz ohne Gewichtsverlust vorzunehmen. Die Zersetzung des Bleisalzes über dem Schmelzpunkt soll später behandelt werden.

Die in den verschiedenen Bereitungen sowohl aus Alkohol als aus Aether erhaltenen Mengen Bleisalz wurden getrennt analysirt.

Das Bleioxyd wurde durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelblei bestimmt, die Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Bleioxyd, das zurückblieb, wenn das Bleisalz vorsichtig im Luftbad geschmolzen bis zur Trockne erhitzt, dann geglüht und mit Salpetersäure weifs gebrannt wurde: der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Methode. Die so erhaltenen, unter sich übereinstimmenden Resultate führten auf eine sehr unwahrscheinliche, höchst verwickelte Zusammensetzung. Die Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der auf gleichem Wege erhaltenen Zusammensetzung des Kalksalzes, das gleich erwähnt werden soll, führte auf die zwar unwahrscheinliche Vermuthung, dafs die beim Erhitzen der Salze entweichenden Dämpfe Phosphorsäure enthalten müfsten. Die nähere Untersuchung ergab die unerwartete Bestätigung dieser Vermuthung. Dieses machte eine besondere Bestimmungsweise der Phosphorsäure nöthig, bei welcher auch der in höherer Temperatur entweichende Theil erhalten werden konnte. Hierzu kaustisches Kali oder concentrirte Salpetersäure anzuwenden, schien mir zu unsicher und zu weitläufig; dagegen erwies sich eine andere Methode ebenso einfach als genau. Sie bestand darin, dafs die Sub-

Digitized by Google

stanz wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt und der hinterlassene Rückstand an phosphorsaurem Bleioxyd bestimmt wurde. Die gewöhnliche Methode der Verbrennung im Schiffchen war natürlich nicht anwendbar. Die Substanz mufste daher mit einem Kupferoxyd gemischt werden, welches vollständig oxydirt war, so dafs es nach der Verbrennung der Substanz im Sauerstoff wieder völlig oxydirt werden konnte und sich daher am Anfang und Ende der Operation an Gewicht gleich blieb. Wurde nun die gefüllte Verbrennungsröhre vor und nach der Operation gewogen, so mufste der Gewichtsverlust, den sie dabei aufwies, genau der Menge organischer Substanz entsprechen, die das Bleisalz enthielt. Hieraus ergab sich die Menge des phosphorsauren Bleioxyds und die der Phosphorsäure. Das hierzu angewendete Kupferoxyd war durch Auflösen von gewöhnlichem Kupferhammerschlag in Salpetersäure, Filtriren, Eindampfen und Glühen erhalten worden. Es war in diesem Zustande zwar sehr hygroskopisch, allein im trocknen Sauerstoffstrom geglüht nahm es nicht mehr an Gewicht zu. Die Verbrennungsröhre selbst konnte nicht an Gewicht zunehmen, da die Verbrennung mit Spiritus geschah. Unter Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln konnte das Kupferoxyd vor Wasseranziehung bewahrt werden, und die Methode gab genügende Resultate, wovon ich mich durch eine vorläufige Verbrennung einer organischen Substanz von bekannter Zusammensetzung überzeugte.

Die aus der wäfsrigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden auf Fliefspapier getrocknet, gepulvert und in diesem Zustande analysirt.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

Auf 160° erhitzt, zeigte das Salz keinen Gewichtsverlust. Es ist also frei von Krystallwasser.

	Bleisalz. Grm.	gaben Schwefelblei. Grm.	Bleioxyd. Grm.		
I.	0,8155	0,3820	0,3565	=	43,71 Proc.
II.	0,5195	0,2415	0,2253	=	43,34
III.	0,3700	0,1715	0,1599	=	43,22
IV.	0,6045	0,2815	0,2628	=	43,37
				Mittel	43,41

Digitized by Google

	Bleisalz. gaben Grm.	Kohlensäure. Grm.	Wasser. Grm.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
V.	0,8090	0,5490	0,2960	18,50 Proc.	4,08 Proc.
VI.	0,8300	0,5675	0,2950	18,61	3,95
VII.	0,5565	0,3750	0,1980	18,40	3,95
VIII.	0,5495	0,3700	0,2005	18,27	4,06
IX.	0,5655	0,3785	0,2025	18,25	3,96
X.	0,6695	0,4450	0,2415	18,13	4,00
			Mittel	18,36	3,98

	Bleisalz. gaben Grm.	Phosphorsaures Bleioxyd. Grm.		
XI.	0,4675	0,3320	=	71,02 Proc.
XII.	0,5270	0,3745	=	71,06
			Mittel	71,04

Diese Bestimmungen rühren meist von Salzen verschiedener Bereitungen her; so I, V, XI von einer Bereitung aus Aether; II, VI und III, VII von je zwei andern; IV, X, XII von einer Bereitung der Säure aus Alkohol. XI und XII stimmen so gut überein, dafs weitere Bestimmungen überflüssig erschienen.

Die Mittel aus den Ergebnissen der Analyse stimmen sehr wohl mit der Formel:

$$PbO + 2(C_4H_5O) + PhO_5$$

überein, wie die folgende Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Werthen zeigt.

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd . . .	71,04	71,21
Bleioxyd	43,41	43,44
Phosphorsäure	27,53	27,77
Kohlenstoff	18,36	18,66
Wasserstoff	3,98	3,90
Sauerstoff	6,72	6,23
	100,00	100,00

III.

Das Kalksalz derselben Säure wurde theils direkt dargestellt durch Sättigung der über Alkohol oder Aether zerflossenen Phosphorsäure mittelst kohlensauren Kalks und

Digitized by Google

Kalkhydrats, theils aus dem Bleisalze durch Abscheidung mittelst Schwefelwasserstoffs oder durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorcalciums in alkoholischer Lösung. Die von verschiedenen Bereitungen erhaltenen Mengen wurden auch hier getrennt analysirt. Diese Uebertragung der Säure von einer Basis auf die andere war stets mit einem Verluste begleitet, der nur der leichten Zersetzbarkeit der Säure zuzuschreiben ist.

Das Kalksalz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung oder auch beim allmäligen Verdunsten derselben in seidenglänzenden Gruppen wie das Bleisalz. Aus verdünntem Alkohol läfst es sich in Nadeln erhalten.

In höherer Temperatur giebt es kein Wasser ab, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich unter Ausstofsung der schon beim Bleisalz beobachteten Dämpfe. Hierbei schwärzt es sich schwach, was das Bleisalz nicht thut.

Die Analyse geschah ganz wie diejenige des Bleisalzes, nur mit der Besonderheit, dafs der Kalk durch Fällen mittelst Schwefelsäure aus der alkoholischen oder mittelst Kleesäure aus der wäfsrigen Lösung bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind folgende:

	Kalksalz. Grm.	gaben	Kohlensaurer Kalk. Grm.	Kalk. Grm.		
I.	0,2555		0,0725	0,0406	=	15,90 Proc.
			Schwefelsaurer Kalk.			
II.	0,4465		0,1790	0,0739	=	16,50
III.	0,7530		0,2950	0,1214	=	16,12
IV.	0,6405		0,2550	0,1050	=	16,39
					Mittel	16,23

	Kalksalz. Grm.	gaben	Kohlensäure. Grm.	Wasser. Grm.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
V.	0,4715		0,4775	0,2545	27,61 Proc.	6,01 Proc.
VI.	0,3045		0,3110	0,1650	27,81	6,01
VII.	0,3215		0,3200	0,1735	27,14	6,00
				Mittel	27,52	6,01

Digitized by Google

	Kalksalz. Grm.	gaben	Phosphorsauren Kalk. Grm.		
VIII.	0,3360		0,1950	=	58,03 Proc.
IX.	0,4615		0,2655	=	57,53
				Mittel	57,78

Die Bestimmungen II, III, V, VIII entsprechen einem Kalksalze, das direkt durch Sättigung der zerfloſsnen Phosphorsäure mittelst kohlensauren Kalks erhalten wurde, das Salz, das zu den Bestimmungen I, VII diente, wurde aus Bleisalz durch Abscheidung der Säure und Sättigen mit kohlensaurem Kalk, dasjenige zu den Bestimmungen IV, VI, IX ebenfalls aus Bleisalz, aber durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorcalciums dargestellt.

Mit der Zusammensetzung verglichen, welche die schon aus dem Bleisalz bekannte Formel der Säure erfordert, zeigen diese Resultate eine genügende Uebereinstimmung.

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaurer Kalk	57,78	57,45
Kalk	16,23	16,39
Phosphorsäure	41,55	41,06
Kohlenstoff	27,52	27,60
Wasserstoff	6,01	5,75
Sauerstoff	8,69	9,20
	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der beiden wasserfreien Salze ist also:

$$\dot{Pb} + 2\,(C_4\,H_5\,O) + \dddot{Ph}$$

$$\dot{Ca} + 2\,(C_4\,H_5\,O) + \dddot{Ph}$$

Die freie Säure enthält also 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atome Aether.

Von dieser Zusammensetzung ausgehend, schlage ich vor, die neue Säure *Biaetherphosphorsäure* zu nennen.

IV.

Durch doppelte Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleisalzes wurden das Magnesia-, das Kupfer-, das Nik-

Digitized by Google

kelsalz derselben Säure dargestellt. Alle drei Salze sind sehr leicht löslich in Wasser; das erstere läfst sich nur schwierig, das Kupfersalz gar nicht in krystallinischer Form erhalten, das Nickelsalz dagegen erstarrt aus der warmen concentrirten Lösung in zu Gruppen vereinten Blättern, die Krystallwasser enthalten.

Das Barytsalz wurde bei einer spätern Operation, die gleich angeführt werden soll, als Nebenproduct gewonnen. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, und läfst sich in Nadeln und Blättern erhalten.

V.

Durch Zerlegung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffs wurde die Biätherphosphorsäure abgeschieden. Die wäfsrige Lösung derselben hinterliefs beim Eindampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure einen Syrup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Es war indefs schon durch die blofse Abscheidung eine Zersetzung der Biätherphosphorsäure eingetreten, bei welcher eine andere gebildet wurde, deren Blei- und Silbersalz unlöslich ist. Um indefs gewifs zu seyn, dafs bei dieser Zersetzung der Säure keine andere gebildet werde, deren Bleisalz löslich wäre, sättigte ich die abgeschiedene Säure von neuem mit kohlensaurem Bleioxyd. Das so erhaltene Bleisalz betrug weniger als das zu dem Versuch angewandte; allein es hinterliefs beim Glühen die gewohnte Menge phosphorsauren Bleioxyd und stimmte in allen äufsern Eigenschaften mit dem biätherphosphorsauren Bleioxyd überein. Unter den Zersetzungsproducten der Säure ist also in der That keine Säure, die mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildet.

Wird die eingetrocknete Säure erhitzt, so entwickeln sich stechend saure Dämpfe; dann tritt eine Zersetzung ein, die sich durch denselben Geruch, der schon bei der Zersetzung der Salze beobachtet worden, erkennen liefs. Die Zersetzung endigt mit einem heftigen Aufbrausen der Masse unter Zurücklassung von Phosphorsäure. Diese Zersetzungserscheinungen schliefsen sich, wie wir später sehen werden, eng an die Zersetzung der Salze dieser Säure an.

Digitized by Google

VI.

Die unlöslichen Bleiniederschläge, die sich bei der Sättigung der über Aether und Alkohol zerflofsnen Phosphorsäure ausgeschieden hatten, enthielten, wie schon aus dem Frühern hervorgeht, eine Säure, deren Barytsalz ziemlich schwer löslich ist, und wie zu vermuthen war, Phosphorsäure. Sie wurden behufs der Trennung dieser Säuren durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure und Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser in Barytsalze umgewandelt; die Lösung der schwerlöslichen Barytsalze wurde von dem unlöslichen phosphorsauren Baryt getrennt und eingedampft. Ich erhielt ein Barytsalz, das bald in sechsseitigen Tafeln, bald in krystallinischen Gruppen auftrat. Sowohl seine äufsern Eigenschaften als seine Reactionen mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und Chlorcalcium liefsen dieses Salz, als mit dem ätherphosphorsaurem Baryt identisch erkennen. Ich erhielt immer dasselbe Salz, mochten die Bleiniederschläge von einer Phosphorsäure herrühren, die über Aether, oder von einer solchen, die über Alkohol zerflossen war. Da die Bleiniederschläge immer noch etwas rückständiges biätherphosphorsaures Bleioxyd enthielten, so war dem erhaltenen ätherphosphorsauren Baryt stets etwas biätherphosphorsaurer Baryt beigemischt. Der letztere liefs sich indefs leicht durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol trennen, in welchem der erstere unlöslich ist.

Um über die Identität des erhaltenen Barytsalzes mit dem ätherphosphorsauren Baryt vollends etwas festzustellen, wurde wie schon oben (S. 291) das Bleisalz dargestellt und analysirt.

Die Resultate sind folgende:

Aetherphosphors. Bleioxyd.	gaben	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
0,4585 gr.		0,1230	0,0710	7,31 Proc.	1,72 Proc.
	Phosphors. Bleioxyd.				
0,6800		0,6021	=	88,54	
	Schwefels. Bleioxyd.				
0,8115		0,7406	=	67,20	

Digitized by Google

Der Vergleich dieser Werthe mit den der bekannten Formel entsprechenden zeigt eine genügende Uebereinstimmung:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd . . .	88,51	88,85
Bleioxyd	67,20	67,33
Phosphorsäure	21,34	21,55
Kohlenstoff	7,31	7,24
Wasserstoff	1,72	1,50
Sauerstoff	2,43	2,41

VII.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dafs sich bei der Einwirkung der wasserfreien Pbosphorsäure auf Aether und Alkohol neben der *Biaetherphosphorsäure* auch stets *Aetherphosphorsäure* bildet. Diese beiden Säuren sind indefs nicht die einzigen Producte.

Bei einigen Bereitungen der *Biaetherphosphorsäure* aus absolutem Alkohol gab sich in der zerflossenen Phosphorsäure neben dem Geruch des Alkohol ein anderer, äufserst angenehmer ätherischer Geruch zu erkennen. Genau derselbe Geruch war es, der beim Eindampfen des biätherphosphorsauren Bleisalzes, bei der Zersetzung aller biätherphosphorsauren Salze in höherer Temperatur und der freien Säure selbst beobachtet worden war. Es war augenscheinlich, dafs sich in allen Fällen derselbe flüchtige Körper bildete, bei der direkten Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol indefs in so geringer Menge, dafs auf diesem Wege keine gröfsern Quantitäten zu erhalten waren. Dafs dieser Körper Phosphorsäure enthalte, ist schon bei Gelegenheit der Analyse der biätherphosphorsauren Bleioxyde bemerkt worden.

Einen andern Weg, diese Verbindung zu gewinnen, bot die anscheinend sehr regelmäfsige Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleioxyds in höherer Temperatur. Das Salz wurde in einer Retorte im Oelbade etwas über seinen Schmelzpunkt (180°) erhitzt. Sobald das Salz nur theilweise

Digitized by Google

weise geschmolzen war, begann gleich die Zersetzung; es entwickelten sich schwere weifse Dämpfe von dem viel erwähnten, mit einem schwach brenzlichen untermischten Geruche, die sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichteten. Wurde die Temperatur über 200° C. erhöht, so zeigte sich, besonders gegen das Ende der Operation, ein bräunliches, brenzliches Destillat, das sich nicht bildete, wenn die Temperatur unter 190° erhalten wurde. Zwei Bereitungen, bei denen die Temperatur von 190° inne gehalten, bis kein Destillat mehr kam und erst gegen Ende auf 200 gesteigert worden, hinterliefsen einen Rückstand von 63,8 und 63,5 Proc.; das erhaltene Destillat entsprach, so viel es die Unsicherheit eines solchen Versuchs bestimmen liefs, dem Reste, also etwa 36 Proc. Der Rückstand zeigte, mit Schwefelsäure gekocht, noch deutliche Anwesenheit organischer Substanz und in der That, wurde das Bleisalz vorsichtig in offner Schale geschmolzen, bis zur Trockne erhitzt und geglüht, so betrug der Rückstand bei zwei Versuchen nur 57,5 und 57,8 Proc. In diesem Rückstande sind nach den früher angegebenen Analysen 43,4 Proc. Bleioxyd, also 14,3 Phosphorsäure enthalten, ein Verhältnifs, was der Zusammensetzung von 2 Atomen Bleioxyd auf 1 Atom Phosphorsäure entspricht. Wir werden hierauf zurückkommen.

VIII.

Dafs das so erhaltene Destillat wirklich Phosphorsäure enthalte, ergab folgender Versuch. Eine Probe desselben wurde mit Kalilauge gekocht, bis die anfangs auf der Lauge schwimmenden Tropfen völlig aufgenommen und zersetzt waren, dann wurde mit Salpetersäure übersättigt, eingedampft, der Rückstand geschmolzen, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es wurde eine gelbe Fällung erhalten. Dafs ferner die Phosphorsäure in dem Destillate nicht frei ist, geht daraus hervor, dafs kohlensaures Kali darin nicht zersetzt wird.

Digitized by Google

Das Destillat schmeckt nicht sauer, wohl aber fade und ekelerregend; es verändert Lakmuspapier nicht, mischt sich mit Aether, Alkohol und selbst mit Wasser, obschon ein Tropfen desselben das Wasser auf Glas verdrängt, wie dieſs auch zwischen Alkohol und Wasser beobachtet wird.

Um den Siedpunkt dieser Flüssigkeit zu bestimmen, waren die gewöhnlichen Methoden nicht anwendbar, da sie eine gröſsere Menge derselben erforderten. Ich bediente mich daher der folgenden, die sich mit wenigen Tropfen der fraglichen Flüssigkeit ausführen läſst. Sie beruht auf der bekannten Thatsache, daſs die Spannung der Dämpfe beim Siedpunkte gleich dem Druck der Atmosphäre ist.

Eine *U*-förmig gebogene Röhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist und deren ungleich lange Schenkel etwas convergiren, wird mit Quecksilber theilweise gefüllt und so lange ausgekocht, bis alle Luft aus dem kürzeren geschloſsnen Schenkel verjagt und durch Quecksilber ersetzt ist. Es wird nun so viel Quecksilber nachgefüllt, daſs das Niveau desselben im längern offnen Schenkel um einige Zoll unter dem obern Ende des mit Quecksilber gefüllten kürzern Schenkels steht. Die Flüssigkeit, deren Siedpunkt zu bestimmen ist, wird sodann in den längern Schenkel auf das Quecksilber gegossen und durch vorsichtiges Neigen in den andern Schenkel geführt, wo sie über dem Quecksilber sich ansammelt. Die Röhre wird in ein Wasser oder Oelbad getaucht und die Temperatur beobachtet, bei welcher die beiden Quecksilberoberflächen in den beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Diese ist die Temperatur des Siedpunktes für den Barometerstand des Augenblicks. Diese Methode würde unstreitig sehr genaue Beobachtung gestatten, wenn es möglich wäre, die Temperatur des Oelbades so langsam zu steigern, daſs die Quecksilberoberflächen einige Zeit auf derselben Höhe blieben und das Thermometer wirklich diejenige Temperatur annehmen könnte, die der Dampf im beobachteten Momente hat. Dieſs ist aber um so schwieriger, als es hier auf sehr geringe Temperaturunterschiede ankommt. Ein halber Grad Temperaturerhöhung bringt

Digitized by Google

schon eine bedeutende Differenz der beiden Niveau's hervor. Daher stehen dieselben nur während eines Momentes auf derselben Höhe, und man ist nicht sicher, dafs das Thermometer nun auch schon dieselbe Temperatur angenommen habe; es ist sogar zu vermuthen, dafs dieses erst geschehe, wann die beiden Oberflächen längst nicht mehr dieselbe Höhe haben.

Für den vorliegenden Zweck war indefs diese Genauigkeit, die nur bei Begründung von Gesetzen über Siedpunkte in Betracht kommen kann, entbehrlich. Im Oelbade, besonders wenn das Oel durch längeres Erhitzen dunkel geworden ist, wird die Beobachtung der Niveau's durch die Undurchsichtigkeit des Oels erschwert. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wird eine weitere Röhre, die an ihrem einen Ende mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen das Thermometer gesteckt ist, mit Oel gefüllt und in das Bad umgestülpt. Der kürzere Schenkel der *U*-förmigen Röhre wird nun in diese Röhre eingeführt und kann daher über die Oberfläche des Oels im Bade erhoben und beobachtet werden.

Eine vorläufige Bestimmung des Siedpunktes mittelst des rohen Destillats ergab 101°.

Die Analyse des Destillats mufste mit Rücksicht auf den Phosphorsäuregehalt ganz in ähnlicher Weise vorgenommen werden, wie diejenige der biätherphosphorsauren Salze, nämlich durch Verbrennung mit vollständig oxydirtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome und Bestimmung des Gewichtsverlustes, den die Verbrennungsröhre nach dieser Operation zeigte. Es konnte auf diese Weise die ganze Zusammensetzung der Flüssigkeit in einem Versuche bestimmt werden. Um mich von der Genauigkeit der Methode zu überzeugen, verbrannte ich Alkohol auf diese Weise; der Gewichtsverlust der Röhre war genau gleich der angewandten Menge Alkohol.

Das rohe Destillat, so wie es bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten worden, wurde vorläufig analysirt. Ich erhielt folgende Resultate:

Digitized by Google

	Destillat.	gaben	Kohlen-säure.	Wasser.	Phos-phor-säure.	Kohlen-stoff.	Was-serstoff.	Phos-phor-säure.
1. Bereitung	0,1590	—	0,1780	0,1200	0,0485	30,50 %	8,37 %	30,50 %
2. Bereitung	0,2562	—	0,3380	0,2040	0,0937	35,98	8,86	36,57

Die verschiedenen Werthe, welche aus diesen Analysen hervorgehen, zeigen, dafs das Destillat von verschiedenen Bereitungen nicht dieselbe Zusammensetzung hat; werden diese Werthe indefs auf Atomverhältnisse berechnet, so sieht man, dafs die Verschiedenheit nur im Wassergehalt liegt. Es ergiebt sich nämlich für die

Iste Bereitung. 2te Bereitung.

$\dot{\dot{P}}h : C = 1 : 12{,}1$ $\dot{\dot{P}}h : C = 1 : 11{,}7$

Das Verhältnifs der Phosphorsäure zum Kohlenstoff ist also sehr nahe dasselbe, während das Destillat der zweiten Bereitung weniger Wasser enthält als das der ersten. Um dem Destillate das Wasser zu entziehen, konnte Chlorcalcium nicht angewendet werden; es zerfliefst nämlich vollständig in dem Destillate und bildet damit eine syrupartige Flüssigkeit, aus der das Destillat durch Destillation nicht wieder gewonnen werden kann, denn es wird die Flüssigkeit dabei unter starkem Aufblähen zersetzt, und hinterläfst in der Retorte eine weifse Masse, die sich als phosphorsaurer Kalk erweist. Geglühtes kohlensaures Kali führte dem gewünschten Ziele näher. Hatte die Flüssigkeit einige Zeit über solchem gestanden, so backte letzteres zusammen. Wurde das Destillat dann abgezogen und analysirt, so ergab die Analyse einen höhern Gehalt an Phosphorsäure und Kohlenstoff, und der Siedpunkt wurde höher (einmal $142\frac{1}{2}$ °) gefunden.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind:

Destillat.	gaben	Kohlen-säure.	Wasser.	Phosphor-säure.	Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Phos-phors.
					In Procenten.		
0,2773	—	0,3850	0,2245	0,1058	37,87	8,80	38,15
0,5870	—	0,8340	0,4490		38,76	8,50	
0,3420	—		0,2600	0,1300		8,48	38,01
				Mittel	38,31	8,59	38,08

Digitized by Google

Das Verhältnifs von 1 Atom Phosphorsäure auf 12 Atome Kohlenstoff, welches auch bei diesen Werthen eintrifft, führt auf die Zusammensetzung von 1 Atom Phosphorsäure auf 3 Atome Aether. Vergleichen wir die derselben entsprechenden Werthe mit den gefundenen:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsäure	38,08	39,15
Kohlenstoff	38,31	37,47
Wasserstoff	8,59	8,22
Sauerstoff	15,02	13,16

so ergiebt sich allerdings eine nicht unbedeutende Differenz, die zeigt, dafs das Destillat noch Wasser enthält.

Die Schwierigkeiten, die mit der Darstellung dieses Körpers verknüpft sind, verhinderten mich, weitere Entwässerungsversuche mit demselben vorzunehmen; es ist indefs um so wahrscheinlicher, dafs dieser letzte Gehalt an Wasser auch noch zu entfernen sey, als derselbe nicht einmal *einem* Atom Wasser auf drei Atome Aether entspricht. Indem ich mir die völlige Feststellung dieser Thatsache auf spätere Versuche vorbehalte, glaube ich mich doch durch diese Betrachtungen berechtigt, die untersuchte Flüssigkeit für einen Phosphorsäure-Aether zu halten, der aus einem Atom Phosphorsäure und drei Atomen Aether besteht.

Die Entstehung des Phosphorsäure-Aethers aus dem biätherphosphorsauren Bleioxyd ergiebt sich aus den Bestimmungen, die oben (S. 305) über die Zersetzung dieses Salzes angegeben worden sind, in einer Weise, die durch folgende Formel ausgedrückt ist:

$$2\,(\dot{P}b\,\dddot{P}h + 2\,\dot{A}e) = (\dot{P}b_2\,\dddot{P}h + \dot{A}e) + (\dddot{P}h + 3\,\dot{A}e)$$

d. h. 2 Atome biätherphosphorsaures Bleioxyd zerlegen sich in 1 Atom ätherphosphorsaures Bleioxyd und 1 Atom phosphorsauren Aether. Den Beweis, dafs diefs in der That der wahre Vorgang ist, liefern die oben gefundenen Resultate in folgender Weise:

Wird das biätherphosphorsaure Bleioxyd geglüht, so hinterläfst es 58 Proc. phosphorsaures Bleioxyd, welches 43 Proc. Bleioxyd enthaltend, der Zusammensetzung $\dot{P}b_2\,\dddot{P}h$ entspricht, es enthält dieses Salz aber in der That 71 Proc. phosphor-

Digitized by Google

saures Bleioxyd, welche nach der Formel $\dot{Pb}\,\dddot{Ph}$ zusammengesetzt sind. Der Unterschied beider Werthe, nämlich 13 Proc., kann nur Phosphorsäure seyn, die beim Glühen in Verbindung mit Aether entweicht. Auf 190° erhitzt, giebt das biätherphosphorsaure Bleioxyd 36 Theile Phosphorsäure-Aether und 64 Theile Rückstand. Diese 36 Theile Aether müssen ihrer Zusammensetzung zufolge 14 Theile Phosphorsäure enthalten, was so genau, als solche Bestimmungen es zulassen, mit der Menge der beim Glühen des Salzes entwichenen Phosphorsäure übereinstimmt. Zur Controlle dient die Zusammensetzung der 64 Theile Rückstand. Da das Bleisalz 71 Theile phosphorsaures Bleioxyd und das erhaltene Destillat 14 Theile Phosphorsäure enthält, so müssen sich in dem Rückstande noch 57 Theile phosphorsaures Bleioxyd und demnach 7 Theile organische Substanz finden. Werden diese 57 Theile phosphorsaures Bleioxyd als $\dot{Pb}_2\,\dddot{Ph}$ gesetzt, was ja nach dem Obigen seyn mufs, so entsprechen die 7 Theile organische Substanz einem Atom Aether.

Folgende Zusammenstellung wird die Uebersicht erleichtern:

2 Atome biätherphosphorsaures Bleioxyd . . .		$= 2\,\dot{Pb} + 2\,\dddot{Ph} + 4\,\dot{Ae}$.
enthalten phosphorsaures Bleioxyd	71 Proc.	$= 2\,\dot{Pb} + 2\,\dddot{Ph}$
haben geglüht hinterlassen phosphorsaures Bleioxyd	58 -	$= 2\,\dot{Pb} + \dddot{Ph}$
Es sind also entwichen Phosphorsäure . . .	13 Proc.	$= \dddot{Ph}$
Auf 190° erhitzt, geben sie Phosphorsäure-Aether .	36 Proc.	
welcher enthält Posphorsäure	14 -	$= \dddot{Ph}$
und Aether	22 -	$= 3\,\dot{Ae}$.

Digitized by Google

hinterlassen Rückstand .	61 Proc.		
worin phosphorsaures Blei-			
oxyd (71—14) . . .	57 -	= 2 Pb +	Ph
und organische Substanz .	7 -	=	1 Ac.

Dafs die Zersetzung der angegebenen Formel bald mehr, bald weniger folgt, je nach den sie begleitenden Umständen, scheint der variirende Wassergehalt des Phosphorsäure-Aethers zu beweisen, welches zwar in der Formel keine Erklärung findet, sich aber wohl aus einer weitern Zersezzung herleiten liefse, wenn nicht angenommen werden mufs, dafs der Aether Wasser aus der Luft anziehe. Dieselbe Zersetzung scheint auch mit dem Bleisalze vor sich zu gehen, wenn seine wäfsrige Lösung längere Zeit erwärmt wird. Wie schon oben erwähnt, wird sie hierbei stärker sauer, und es tritt der Geruch des Destillats auf. Hinzugefügtes kohlensaures Bleioxyd wird von der Flüssigkeit zersetzt, unter Abscheidung eines unlöslichen Niederschlages, der von der Flüssigkeit getrennt, gut gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, durch bedeutende Schwärzung seinen Gehalt an organischer Substanz anzeigt.

Nur bei dem Bleisalze wurde eine so einfache Zersezzung beobachtet; die andern von mir untersuchten Salze scheinen zu zeigen, dafs die Biätherphosphorsäure bei Gegenwart stärkerer Basen neben dem Destillat und der Aetherphosphorsäure auch Phosphorsäure bildet. Das Kalksalz hinterläfst nach dem Glühen im Mittel aus zwei Versuchen 48,1 Proc. phosphorsauren Kalks, während es in der That 57,8 Proc. von demselben enthält. Diese Zahlen führen zu Resultaten, die weder mit denen des Bleisalzes übereinstimmen, noch für sich einfach sind; sie zeigen nur, dafs aus dem Kalksalze auf gleich viel Biätherphosphorsäure weniger Phosphorsäure-Aether erhalten werden kann, als aus dem Bleisalze. Wird das Barytsalz einige Zeit auf 180° erhitzt, und dann wieder mit Wasser gelöst, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, der keine organische Substanz enthält und phosphorsaures Baryt ist, während die Lösung

Digitized by Google

schwach die Reactionen der Aetherphosphorsäure angiebt. In demselben Sinne zersetzt sich auch das Kalisalz; ich habe es zwar im reinen Zustande nicht untersucht, allein folgender Versuch genügte zu diesem Zwecke: Die über Alkohol zerfloſsne Phosphorsäure wurde mit absolutem Alkohol verdünnt und mit kohlensaurem Kali gesättigt. Es bildeten sich die Kalisalze der Aetherphosphorsäure und Biätherphosphorsäure, welche in der Lösung blieben, während sich etwas phosphorsaures Kali ausschied. Wurde nun die Flüssigkeit in der Wärme eingedampft, so wurde sie sauer und zersetzte frisch hinzugefügtes kohlensaures Kali unter Abscheidung von phosphorsaurem Kali. Diese Phosphorsäure konnte nur von der Biätherphosphorsäure herrühren, da die Aetherphosphorsäure, wie schon aus Pelouze's Versuchen hervorgeht, sehr beständig ist.

IX.

Fassen wir die im Laufe dieser Untersuchung gefundenen Resultate zusammen, so stellt sich der Hergang der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol folgendermafsen dar: Die mit diesen Körpern zerflossene oder in dieselben eingetragene Phosphorsäure ergiebt, wenn sie mit Wasser verdünnt und mit Basen gesättigt wird, zwei Säuren, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande den Formeln

$$C_4 H_5 O + Ph O_5$$
$$2 (C_4 H_5 O) + Ph O_5$$

entspricht. Schon vor der Verdünnung mit Wasser scheint, wenn auch in geringer Menge, eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$3 (C_4 H_5 O) + Ph O_5$$

gebildet zu werden. Freie Phosphorsäure scheidet sich bei der Verdünnung mit Wasser nur in sehr unbedeutender Menge aus, wie ein Versuch zeigen wird, der gleich angeführt werden soll.

Digitized by Google

Es entsteht nun die Frage, ob diese zwei Säuren unmittelbare Producte der Einwirkung seyen, oder ob vielleicht die eine aus der andern, oder beide aus einer unbekannten erst im Laufe der Operationen entstehen.

Um den Einfluſs der Verdünnung mit Wasser kennen zu lernen, stellte ich folgenden Versuch an. Eine Quantität der über Alkohol zerfloſsnen Phosphorsäure wurde nicht mit Wasser, sondern mit absolutem Alkohol verdünnt und mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die hierbei ausgeschiedene Menge von phosphorsaurem Kali war sehr gering. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde filtrirt und die Lösung der Verdunstung an der Luft überlassen. Es schieden sich hierbei Krystalle von Chlorkalium und etwas biätherphosphorsaurem Kalk aus, der leicht durch seine Eigenschaften und seine Zersetzung in höherer Temperatur erkannt wurde, während ein Syrup von Chlorcalciumalkoholat zurückblieb. Der Kalkniederschlag wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, welcher gröſsere Mengen biätherphosphorsauren Kalks löste, während ätherphosphorsaurer Kalk, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol, wie durch seinen Gehalt an organischer Substanz kenntlich machte, zurückblieb. Dieser Versuch, der die beiden Säuren lieferte, auch ohne Anwendung von Wasser, scheint zu beweisen, daſs diese Säuren in der That unmittelbare Producte der Einwirkung sind. Damit dieser Versuch indeſs die Frage völlig entscheide, würden demselben allerdings noch die Analysen der so erhaltenen Salze hinzuzufügen seyn.

Wir werden es daher nur als wahrscheinlich annehmen, daſs bei der fraglichen Einwirkung von der wasserfreien Phosphorsäure unmittelbar ein Theil ein Atom Aether, ein anderer zwei, ein dritter drei Atome Aether aufnehme. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Aether als solcher oder mit 1 Atom Wasser zu Alkohol verbunden der Phosphorsäure geboten werde. Die Verdünnung der so gebildeten Säuren mit Wasser und Sättigung durch Basen scheint dann

Digitized by Google

keine Veränderung zur Folge zu haben, falls nicht anhaltend erwärmt wird. In diesem Falle wandelt sich die Biätherphosphorsäure je nach der Basis, mit der sie verbunden ist, unter Bildung von Phosphorsäure-Aether in Aetherphosphorsäure oder Phosphorsäure oder auch in beide um. Andere Producte der Einwirkung wurden unter den genannten Umständen nicht bemerkt.

Wurde dagegen die Phosphorsäure ohne äufsere Abkühlung und in gröfsern Mengen auf einmal in Alkohol eingetragen, so war stets die Entwicklung von kohlenwasserstoffartigen Dämpfen (wahrscheinlich Elaylgas) bemerklich.

Die Versuche von G. Kuhlmann über die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol in höherer Temperatur haben ergeben, dafs unter diesen Umständen wenig Aether, dagegen gröfstentheils Elaylgas entsteht.

Ich wiederholte diese Versuche in der Erwartung, dafs die Destillation der mit Alkohol zerflofsnen Phosphorsäure Phosphorsäure-Aether gewinnen lasse. Das Resultat war negativ; es schien, dafs die freie Aetherphosphorsäure und Phosphorsäure die Bildung des Aethers verhinderten. Deshalb versetzte ich die zerflofsne Phosphorsäure mit Glätte einmal im Verhältnifs 1 Atom : 1 Atom, ein andermal von 2 Atome : 1 Atom der angewandten Phosphorsäure. Das Bleioxyd werde ohne bedeutende Erwärmung nach und nach aufgenommen, in dem sich die Flüssigkeit völlig verdickte. Wurde die so erhaltene Masse destillirt, so erhielt ich auch in diesem Falle keinen Phosphorsäure-Aether. Es ist indefs trotz dieser ungünstigen Resultate denkbar, dafs unter etwas veränderten Umständen die Bildung des Aethers sich auch bei direkter Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol erzielen lasse.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Verbindungen geben zu einigen vergleichenden Betrachtungen Anlafs, die ich mich nicht enthalten kann, noch mit wenigen Worten zu berühren.

Digitized by Google

Diese Stoffe gehören offenbar theils der Klasse der gepaarten Säuren, theils derjenigen der neutralen Aetherverbindungen an.

Unter den erstern kommt hier nur diejenige Abtheilung in Betracht, welche durch die Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure auf die Alkohole der verschiedenen Aetherarten erhalten worden sind, die Aethyloxyd-, Methyloxyd-, Amyloxyd-Schwefelsäuren und die gepaarten Schwefelsäuren verwandter Art. Sie sind dadurch charakterisirt, dafs ihre Sättigungs-Capacität der Hälfte ihres Schwefelsäuregehalts entspricht, und dafs sie zwei Atome Schwefelsäure auf ein Atom eines organischen Körpers enthalten, den die Radicaltheorie als organisches Oxyd, als eine Basis betrachtet. In Folge dieser Zusammensetzung stehen diese Säuren in naher Beziehung zu den neutralen Verbindungen derselben Oxyde mit unorganischen und organischen Säuren. Diese letztern lassen sich als neutrale, erstere Säuren als saure Salze und die Verbindungen dieser mit unorganischen Basen als Doppelsalze betrachten. Diese Salze sind freilich von den unorganischen neutralen Säuren und Doppelsalzen durch den wichtigen Unterschied getrennt, dafs weder das organische Oxyd auf gewöhnliche Art durch Basen ausgeschieden, noch die unorganische Säure durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann. Aufser der Schwefelsäure sind bis jetzt auch von andern Säuren, wie der Kohlensäure, Chlorsäure, Camphorsäure u.a.m. Verbindungen bekannt geworden, die ganz ähnliche Verhältnisse zeigen; und zwar geht, wenn wir das neulich dargestellte neutrale schwefelsaure Aethyloxyd mit hinzurechnen, aus den bekannt gewordenen Untersuchungen hervor, dafs diese Säuren sowohl neutrale als saure Salze mit den Aetherarten zu bilden vermögen.

Die abgehandelten Verbindungen der Phosphorsäure mit Aethyloxyd stehen in einem durchaus analogen Verhältnifs zu den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure. Wir haben nämlich eine neutrale Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure auf 3 Atome Aethyloxyd; eine Säure bestehend

Digitized by Google

aus 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atome Aethyloxyd, welche noch 1 Atom Basis sätigt, und eine Säure, bestehend aus 1 Atom Phosphorsäure auf 1 Atom Aethyloxyd, welche 2 Atome Basis aufnimmt, und können dieselben nach der Graham'schen Betrachtungsweise der phosphorsauren Salze schreiben:

$$\dot{Ae}_3 \ddot{\dot{P}}h; \left.\begin{matrix}\dot{Ae}_2 \\ \dot{M}\end{matrix}\right\} \ddot{\dot{P}}h; \left.\begin{matrix}\dot{Ae} \\ \dot{M}_2\end{matrix}\right\} \ddot{\dot{P}}h$$

so dafs das Aethyloxyd ganz die Rolle einer Basis spielt, durch welche das Metalloxyd vertreten ist, während die Salze der beiden Säuren nach Berzelius, der diejenigen phosphorsauren Salze, in welchen nach Graham das Metalloxyd theilweise durch Wasser ersetzt ist, als Verbindungen von Phosphorsäurehydrat mit dreibasisch phosphorsaurem Metalloxyd betrachtet, folgendermafsen angesehen werden müssen:

$$2\,\dot{Ae}_3 \ddot{\dot{P}}h + \dot{M}_3 \ddot{\dot{P}}h;\ \dot{Ae}_3 \ddot{\dot{P}}h + 2\,\dot{M}_3 \ddot{\dot{P}}h;$$

d. h. die Aetherphosphorsäuren sind Doppelsalze von phosphorsaurem Aethyloxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Metalloxyd.

Wenn wir Aetherverbindungen der Phosphorsäure als Salze betrachten, so geschieht dieſs mit nicht mehr und nicht weniger Recht, als es bei den oben erwähnten sauren und neutralen Aetherverbindungen anderer Säuren geschehen ist, denn auch bei diesen tritt jene Eigenthümlichkeit auf, dafs der Aether in der Kälte durch Basen nicht ausgetrieben werden, die Phosphorsäure als solche nicht erkannt werden kann. Die Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleioxyds in höherer Temperatur läfst sich nach Graham wie nach Berzelius darstellen, ohne für die eine der Ansichten zu entscheiden. Die erstere, welche aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$2 \left.\begin{matrix}\dot{Ae}_2 \\ \dot{Pb}\end{matrix}\right\} \ddot{\dot{P}}h = \left.\begin{matrix}\dot{Ae} \\ \dot{Pb}_2\end{matrix}\right\} \ddot{\dot{P}}h + \dot{Ae}_3 \ddot{\dot{P}}h$$

Digitized by Google

hat zwar auch hier den Vorzug der Einfachheit, setzt aber die wirkliche Bildung des phosphorsauren Aethyloxyds voraus; die letztere, nach welcher der Vorgang folgender ist:

$$2\,(2\,\dot{A}e_3\,\dddot{P}h + \dot{P}b_3\,\dddot{P}h) = (2\,\dot{A}e_3\,\dddot{P}h + 2\,\dot{P}b_3\,\dddot{P}h) + 3\,.\,\dot{A}e_3\,\dddot{P}h$$

macht die Abscheidung des schon gebildeten phosphorsauren Aethyloxyds leicht möglich, erklärt aber nicht, warum diese Abscheidung nicht so weit gehen kann, dafs $\dot{P}b_3\,\dddot{P}h$ zurückbleibt. Dafs diefs nicht der Fall ist, sondern $\dot{A}e$, $\dot{P}b_2\,\dddot{P}h$ und schliefslich $\dot{P}b_2\,\dddot{P}h$ zurückbleibt, wissen wir aus den oben mitgetheilten Versuchen.

In Bezug auf die phosphorsauren Salze sind bekanntlich die Ansichten auch in sofern getheilt, als den Einen die Salze, welche zwei Atome Metalloxyd enthalten, als neutral, die drei Atome Basis enthalten, als basische Salze gelten, während eben die letztern von den Andern als neutral betrachtet werden. Die Zusammensetzung der Biätherphosphorsäure und des phosphorsauren Aethyloxyds möchte nach meinem Dafürhalten nicht ohne Gewicht seyn für die letztere dieser Betrachtungsweisen, denn nach Analogie der ersteren müfste die Säure die neutrale, der Aether die basische Verbindung seyn.

Die übrigen gepaarten Phosphorsäuren, welche bekannt geworden sind, schliefsen sich in allen ihren Verhältnissen den abgehandelten an.

Der Aetherphosphorsäure entsprechen die Aethersulfoxyphosphorsäure von Cloez [1]) und die Glycerinphosphorsäure von Pelouze, deren Salze durch die Formeln

$$\left.\begin{matrix}\dot{A}e\\ \dot{M}_2\end{matrix}\right\}\,Ph\,O_3\,S_2\,;\,2\,\dot{M} + C_6\,H_7\,O_5 + \dddot{P}h$$

ausgedrückt werden.

Eine der Biätherphosphorsäure analoge Zusammensez-

1) *Comptes rendus. XXIV.* 389.

Digitized by Google

zung scheint die von d'Arcet [1]) entdeckte Aetherarseniksäure zu haben, deren Barytsalz angegeben wird:

$$\left.\begin{matrix}\dot{A}e_2\\ \dot{B}a\end{matrix}\right\} \dddot{A}s$$

eine Zusammensetzung, die, obgleich bis jetzt vielfach bezweifelt, nunmehr nicht unwahrscheinlich seyn dürfte.

Wie die Phosphorsäure, so scheint auch die phosphorige Säure ihren Charakter, wie er aus den unorganischen Salzen bekannt ist, in den Aetherverbindungen zu bewahren; die von Wurtz dargestellten Verbindungen dieser Säure mit Aethyl- und Amyloxyd, welche theils sauer, theils neutral sind, stehen daher zu den phosphorsauren Salzen in demselben Verhältnifs wie die Aetherverbindungen der Phosphorsäure zu den phosphorsauren Salzen. Ob die Unterphosphorige Säure ähnliche Verhältnisse zeigt, lassen die spärlichen Thatsachen, welche hierher gehören, noch nicht übersehen.

Was die Bildung dieser Verbindungen anbetrifft, so ergiebt sich aus der vorliegenden Untersuchung wie aus der Darstellungsweise der andern hier genannten Verbindungen, dafs die wasserhaltige Phosphorsäure bei ihrer Einwirkung auf einen Aether oder dessen Alkohol nicht mehr als ein Atom der erstern aufzunehmen vermag, dafs aber leicht Verbindungen dieser wie der phosphorigen Säure mit mehreren Atomen des organischen Oxyds entstehen, wenn die Säure wasserfrei oder wie bei den Verbindungen von Wurtz, im Entstehungsmomente mit dem Aether oder dessen Alkohol in Berührung kommt. Dieses mag der Grund seyn, warum die Arseniksäure, die eben gewöhnlich wasserfrei ist, bei ihrer Einwirkung auf Alkohol eine der Biätherphosphorsäure entsprechende Verbindung bildet. Dürfen wir die Analogie zwischen der Arseniksäure und Phosphorsäure verfolgen, so müssen wir allerdings vermuthen, dafs zugleich mit jener Aetherarseniksäure auch eine andere Säure von der Zusammensetzung der Aetherphosphorsäure entstehe. Sofern

1) *Annales de chimie.* 1836. *Janv.*

Digitized by Google

sich also die aus der Einwirkung wasserfreier Säuren entsprungenen Verbindungen eng anschliefsen an die mit wasserhaltigen dargestellten, unterscheidet sich die Phosphorsäure wesentlich von der Schwefelsäure, deren Einwirkung im wasserfreien Zustande bekanntlich Verbindungen geliefert hat, die ganz eigenthümlicher Art sind, und die eben deshalb noch wichtige Aufschlüsse versprechen möchten.

IX. *Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure; von Heinrich Rose.*

Es ist schwieriger, die Menge der Molybdänsäure in ihren Auflösungen, namentlich in der des Ammoniaks zu bestimmen, als diefs bei der Wolframsäure der Fall ist. Letztere braucht nur abgedampft, und der trockne Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht zu werden, um die Wolframsäure ihrer Menge nach zu finden. Da sie ganz feuerbeständig ist, so ist beim Glühen kein Verlust zu befürchten. Behandelt man aber auf ähnliche Weise eine ammoniakalische Auflösung der Molybdänsäure, so kann der trockne Rückstand nicht füglich beim Zutritt der Luft geglüht werden, um die flüchtigen Substanzen zu verjagen. Denn die Molybdänsäure ist flüchtig, und wenn sie auch schwerflüchtig ist, so kann doch, besonders beim Zutritt der Luft, eine nicht unbeträchtliche Menge der Säure verjagt werden.

Man kann zwar aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen die Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Denn durch die erste Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entsteht eine blaue Auflösung, und erst durch einen bedeutenden Ueberschufs des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, be-

Digitized by Google

sonders aber das Waschwasser, sind indessen gewöhnlich noch bläulich gefärbt. Man mufs deshalb beide erwärmen, und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch eine geringe Menge von Schwefelmolybdän sich ausscheidet. Diese Operation mufs man mehrere Male wiederholen, denn man gewinnt immer noch kleine Mengen von Schwefelmolybdän, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt werden müssen. Endlich erhält man eine beinah farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr gefällt werden kann. — Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wird dann, nach vorsichtigem Trocknen, seinem Gewichte nach bestimmt, und eine gewogene Menge davon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht, wodurch es sich in graues Schwefelmolybdän (MoS^2) verwandelt, aus welchem man den Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch eine ammoniakalische Auflösung der Molybdänsäure mit einem Uebermaafs von Schwefelammonium versetzen, in welchem sich das entstandene Schwefelmolybdän leicht auflöst. Wenn man die Auflösung einige Zeit stehen läfst, färbt sie sich goldgelb; man verdünnt sie darauf mit Wasser, und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, oder besser mit verdünnter Salpetersäure, wodurch Schwefelmolybdän gefällt wird, das mit Wasserstoffgas, wie es eben erörtert wurde, behandelt werden mufs. Aber auch bei dieser Methode hat man mit ähnlichen Schwierigkeiten bei der gänzlichen Abscheidung des Schwefelmolybdäns zu kämpfen, wie bei der oben erwähnten.

Alle diese Schwierigkeiten umgeht man aber, wenn man die Molybdänsäure auf die Weise quantitativ bestimmt, dafs man sie in Molybdänoxyd verwandelt. Diefs geschieht am besten so, dafs man die Säure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Erhitzt man über der Spirituslampe bei nicht zu starker Hitze, so kann man sicher seyn, dafs sich nur Oxyd und nicht zugleich kleine Mengen von metallischem Molybdän bilden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel geschehen, durch dessen durchbohrten Deckel man

Digitized by Google

man das Wasserstoffgas in den Tiegel leitet. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht des Molybdänoxyds, aus welchem man das der Molybdänsäure berechnet, unverändert bleibt.

Nach dieser Methode erhält man genaue Resultate. Wenn man vor der Erhitzung den Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt hat, so erleidet man keinen Verlust durch Verflüchtigung von Molybdänsäure; das Molybdänoxyd ist gar nicht flüchtig.

Nach einem Versuche, von Herrn Weber angestellt, gaben 2,312 Grm. Molybdänsäure auf die erwähnte Weise in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt 2,041 Grm. Molybdänoxyd. Der Rechnung nach hätten 2,053 Grm. erhalten werden müssen.

Ist in einer Flüssigkeit die Molybdänsäure in Ammoniak aufgelöst, so wird sie vorsichtig zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse auf dieselbe Weise wie reine Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, um sie in Oxyd zu verwandeln. Auch diese Operation kann in einem Platintiegel geschehen. Im Anfange mufs man aber den Tiegel sehr langsam und schwach erhitzen, weil zuerst ein starkes Schäumen stattfinden kann, wodurch ein Verlust oft nicht zu vermeiden seyn würde. Bei gehöriger Vorsicht erhält man aber sehr genaue Resultate.

5,703 Grm. von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniumoxyd hinterliefsen nach dem Glühen in Wasserstoffgas 4,171 Grm. Molybdänoxyd. Ist das Salz nach der Formel $\dot{N}H^4\dddot{M}o$ zusammengesetzt, so hätten 4,185 Grm. Molybdänoxyd erhalten werden müssen.

Da aber beim Erhitzen des Salzes ein starkes Schäumen stattgefunden hatte, wodurch ein kleiner Verlust entstanden seyn mufste, so wurde der Versuch mit gröfserer Vorsicht von Herrn Weber wiederholt. 3,3285 Grm. des ammoniakalischen Salzes gaben nach der Erhitzung im Wasserstoffgase 2,445 Grm. Molybdänoxyd. Der Berechnung nach hätten 2,443 Grm. erhalten werden müssen.

Digitized by Google

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Auflösung enthalten ist, so kann man sie durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig fällen, nachdem die Flüssigkeit durch Salpetersäure neutralisirt worden ist. Dieſs ist unstreitig die beste Methode der Ausscheidung der Molybdänsäure, da das molybdänsaure Quecksilberoxydul in einem Ueberschufs der hinzugefügten Quecksilberoxydulauflösung ganz unlöslich ist. War kohlensaures Alkali vorhanden, so läſst man nach der Sättigung mit Salpetersäure das Ganze 12 bis 24 Stunden an einem etwas erwärmten Orte stehen, damit die Kohlensäure aus der oft sehr verdünnten Auflösung entweichen kann. Der Niederschlag des molybdänsauren Quecksilberoxyduls ist von gelber Farbe, und sehr voluminös, sinkt aber nach mehrstündigem Stehen sehr zusammen. Nach dem Filtriren auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filtrum wäscht man ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C. und nach genauem Wägen nimmt man den Niederschlag von dem Filtrum und behandelt denselben in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas unter einem gut ziehenden Rauchfange auf dieselbe Weise, wie Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak. Man erhält Molybdänoxyd, aus dessen Menge man die der Molybdänsäure berechnet. Das am Filtrum haftende wird mit demselben gewogen, und die Menge des Molybdänoxyds darin berechnet.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate. Wenn in der Auflösung sehr viel von einem alkalischen Chlormetall enthalten ist, so wird durch dessen Gegenwart das molybdänsaure Quecksilberoxydul mit sehr vielem Quecksilberchlorür gemengt, das jedoch beim Glühen in Wasserstoffgas ganz verflüchtigt wird. Besser ist es aber, die Gegenwart des Chlormetalls zu vermeiden, um den Niederschlag nicht zu voluminös zu machen.

Man kann bei dieser Methode zugleich die Menge des

Digitized by Google

feuerbeständigen Alkali's genau bestimmen, das mit der Molybdänsäure verbunden war. Man setzt zu der vom molybdänsauren Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure, und concentrirt dieselbe durch Abdampfen. Es scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelbes, basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die trockne Masse wird mit heifsem Wasser ausgezogen, der gelbe Rückstand abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs verdampft. Die trockne Masse, die fast nur aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, wird auf die bekannte Weise durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in das neutrale Salz verwandelt. — Das Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelsäure ist schon deshalb nothwendig, um die Salpetersäure von derselben vollständig zu verjagen.

Herr Weber hat nach dieser Methode das molybdänsaure Natron analysirt. Das Salz wurde durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Natron bereitet. Es wurde mit dem Zusetzen von Molybdänsäure so lange fortgefahren, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wurde, und Molybdänsäure ungelöst zurückblieb. Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Eindampfen keine Krystalle, sondern nur krystallinische Krusten, die noch einmal in wenigem Wasser aufgelöst wurden. Das Salz wurde mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Löschpapier gut gepreſst, bei 100° C. getrocknet, und sodann geglüht. 2,679 Grm. des getrockneten Salzes wogen nach dem Glühen 2,641 Grm. Es hatte also nur 1,41 Proc. Wasser verloren.

Das Salz war beim Glühen geschmolzen; die geschmolzene Masse bildete nach dem Erkalten ein Haufwerk von Krystallnadeln. Sie löste sich etwas schwierig im Wasser auf. Die Auflösung wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, der Niederschlag vom Filtrum getrennt, und dieses für sich verbrannt, wobei etwas Molybdänsäure sich verflüchtigt. Die Asche des Filtrums wurde mit dem molybdänsauren Quecksilberoxydul in Wasserstoffgas erhitzt.

Digitized by Google

Es wurden erhalten:

2,109 Grm.	Molybdänoxyd	oder	78,72 Proc.	Molybdänsäure
0,503 -	Natron		18,77 -	
0,038 -	Wasser		1,41 -	
			98,90 Proc.	

Betrachtet man den Wassergehalt als nicht wesentlich, so besteht das geglühte Salz im Hundert aus:

79,85 Molybdänsäure
19,04 Natron
98,89

Die Sauerstoffmengen der Säure und des Natrons verhalten sich wie 26,66 : 4,86, also nicht ganz wie 6 : 1. — Wäre das Salz zweifach molybdänsaures Natron, $\dot{N}a\,\ddot{M}o^2$, so würde dasselbe im Hundert enthalten:

82,14 Molybdänsäure
17,86 Natron
100,000

Da sich aber beim Verbrennen des Filtrums etwas Molybdänsäure verflüchtigt hatte, so wurde die Analyse ganz auf die oben beschriebene Weise wiederholt. Es wurden aus 1,432 Grm. nicht geschmolzenem Salze 1,035 Grm. Molybdänoxyd erhalten, welche 81,35 Proc. Molybdänsäure entsprechen; im geglühten Salze würden also 82,61 Proc. davon enthalten seyn, was mit der berechneten Zusammensetzung des sauren Salzes übereinstimmt. — Der Natrongehalt wurde bei der zweiten Analyse nicht bestimmt.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den feuerbeständigen Alkalien können auch durch Chlorammonium zerlegt werden. Man mengt sie im trocknen Zustande mit einem Ueberschusse des ammoniakalischen Salzes, und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit

Digitized by Google

Wasser behandelt, wobei Molybdänoxyd ungelöst zurückbleibt, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei 100° C. getrocknet werden mufs. Die vom Molybdänoxyd getrennte Flüssigkeit enthält das Alkali als alkalisches Chlormetall.

Diese Methode giebt hinsichtlich der Bestimmung der Molybdänsäure nicht ein so genaues Resultat, wie die vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls, da sich ein kleiner Theil der Säure durch Chlorammonium zu Metall reducirt. Herr Weber erhielt aus 2,098 Grm. des zweifach molybdänsauren Natrons durch Glühen 2,065 Grm. Es hatten sich 0,033 Grm. Wasser verflüchtigt. Der Rückstand, einige Male mit Chlorammonium geglüht, wog 2,185 Grm. und hinterliefs bei der Behandlung mit Wasser 1,444 Grm. Molybdänoxyd. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt, und 0,895 Grm. erhalten. Nach dieser Analyse war die Zusammensetzung des Salzes:

77,45	Molybdänsäure
18,68	Natron
1,57	Wasser
97,70	

Das Resultat weicht von der berechneten Zusammensetzung mehr ab, als das, welches durch die Analyse durch salpetersaures Quecksilberoxydul erhalten wurde. Aber der Verlust ist dadurch entstanden, dafs das erhaltene Molybdänoxyd Metall enthielt.

Die Methode, die molybdänsauren Alkalien durch Chlorammonium zu zerlegen, kann besonders dann mit Vortheil angewendet werden, wenn die Verbindung sehr schwer im Wasser löslich ist [1]).

1) Nachdem diese Abhandlung schon dem Herausgeber dieser Annalen übergeben worden war, erschien in dem Journal für practische Chemie eine ausführliche Arbeit über einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns von L. Svanberg und H. Struve. Es konnte deshalb auf dieselbe nicht Rücksicht genommen werden.

Digitized by Google

X. *Ueber eine sehr eigenthümliche Structur und ein merkwürdiges Lichtbild im Hirnsande der Zirbeldrüse des Menschen; von C. G. Ehrenberg.*

Die Zirbeldrüse als unterer Centraltheil des Gehirns erscheint bei einem genauern Studium doch sonderbar genug eigenthümlich, um die Aufmerksamkeit der Physiologie mehr zu verdienen, als sie ihr bisher neuerlich geschenkt worden ist.

Des Cartes sprach 1664 die Meinung aus, dafs wohl die Zirbeldrüse der eigentliche Sitz der Seele sey. Sömmering, der geniale medicinische Naturforscher, beschäftigte sich bis 1796 mit einer Kritik dieser Idee, ohne sich mit ihr zu befreunden. Schon 1785 hatte er bestätigt, was Justus Fest in Erlangen vor 100 Jahren beobachtet hatte, nämlich anstatt eines ätherischen Fluidums, Sand und Steine in der Zirbeldrüse. Früher war man der Meinung, dafs nur Geisteskranke solchen Sand im Gehirn entwickelten. J. F. Meckel, der Hallische Anatom, stellte 1817 fest [1]), dafs solcher Hirnsand keinem Menschen fehle, da er ihn nie fehlen sah. Allerdings bestätigten die neuern Forschungen Meckel's Ausspruch, und ich selbst, früher zweifelnd, bin jetzt geneigt, aus innern Gründen, den Hirnsand der Zirbel als nicht krankhafte, regelmäfsige Bildung anzusehen.

Die chemische Natur des Hirnsandes ist, seit Gordon's englischer Anatomie, für phosphorsauren Kalk, der Knochensubstanz gleich, gehalten worden. Nach Pfaff's Untersuchung in Meckel's Archiv III. 1817. soll er aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Eiweifs bestehen. Talkerde vermuthet er nur darin, hat sie aber nicht gefunden, wie oft fälschlich angegeben wird. Den Hirnsand hatte ihm Sömmering geliefert.

Vor nun 15 Jahren gab ich in diesen Annalen [2]) einen

1) Handb. d. Anatomie. III. 499.

2) Poggendorff's Annalen, 28. S. 465. 1833.

Digitized by Google

Aufsatz *über normale Krystallbildung im lebenden Thierkörper,* mit Ausschluſs der peripherischen Muschelschalen und Echinodermen-Gehäuse, worin ich einen andern Gesichtspunkt von Wichtigkeit für solche Bildungen hervorhob, den nämlich, „daſs sie wohl Niederlagen einer dem Organismus nothwendigen oder besonders nützlichen Substanz seyen, welche *chemisch rein* in der Nähe des Verbrauches gehalten und, wie die Fettablagerung, gelegentlich wieder aufgelöst und gebraucht werden solle.“ Es bezog sich dieſs auf die am Rückenmarkskanal und Hinterhaupt der Frösche und Fische, am Gehirn der Fledermäuse, im Bauchfelle der Fische und an den Augenstielen der Medusen u. s. w. aufgefundenen fertigen, zum Theil sehr ausgedehnten Krystall-Ablagerungen, die man nicht etwa mit solchen Krystallen verwechseln darf, welche aus allen Flüssigkeiten beim Verdunsten anschieſsen, und daher auch in den sich verdichtenden Excreten nothwendig vorkommen.

Seitdem ich diesen Gegenstand normaler Krystall-Ablagerung in der Nähe edler Nerventheile angeregt hatte, ist er von Andern vielfach aufgefaſst und durch Beobachtung an Material bezeichnet worden. Dr. Gluge in Brüssel hat 1838 und Henle in seiner Allgemeinen Anatomie, 1841, S. 8 u. 882 Vieles zusammengestellt. Am reichhaltigsten und schärfsten sind die krystallinischen Ablagerungen im lebenden Körper und aus dessen Säften von Dr. Carl Schmidt 1846 krystallographisch und chemisch gründlich abgehandelt [1]). Man wird künftig den von mir genommenen Gesichtspunkt jedoch strenger festhalten müssen, um nicht durch zu eifrige Zusammenfassung nicht völlig gleichartiger Erscheinungen den physiologischen Werth des Ganzen nach Art der älteren Mikrographen zu schwächen.

Dr. Remak vergleicht 1838 den Hirnsand mit den geschwänzten Kugeln mit Kerne in den Nerven-Ganglien, welche ich 1833 aus Vögeln angezeigt, und 1836 aus Schnecken, Käfern und Blutegel-Ganglien abgebildet hatte und die Va-

1) Entwurf einer allgem. Untersuchungs-Methode der Säfte und Excrete des thierischen Organismus. Mitau und Leipzig, 1846.

Digitized by Google

lentin 1837 ausführlicher in den Ganglien aufgesucht und beschrieben hat. Nach Anwendung von Salzsäure blieb, wie Remak sagt, eine solche Ganglienkugel mit Kerne zurück. Vielleicht giebt es solchen inkrustirten Ganglienkugeln ähnliche Dinge nur in der *pia mater*, wo sie Remak aus einem 70jährigen Alten gleichzeitig anzeigt, die aber von den ganz anders gebildeten Hirnsandkugeln sonach sehr abweichen. Remak, *Observat. anatom. de syst. nervosi structura* 1838. *Dissert. inaugur.*

Noch ist zu bemerken, dafs, wie Meckel aufgezeichnet hat, nicht in der Jugend, nicht im Alter der Hirnsand bei Menschen am häufigsten erscheint. Er findet sich am stärksten in der Zeit der besten gesunden Lebensthätigkeit. Auch bei jungen Amphibien fand ich die Kalksäckchen der Wirbelsäule stets schwächer, aber bei sehr alten nicht verhältnifsmäfsig stärker ausgebildet als in vollkräftigen Mittelformen.

1. Ueber die Structur des Hirnsandes.

Dafs der Hirnsand kleinen Körnchen von oft unregelmäfsiger, unförmlicher Gestalt gleicht, ist längst angezeigt worden. Valentin [1]) hat 1837 beobachtet, dafs auch quadratische Säulen dazwischen waren. Ich habe unter Tausenden von Körnchen nie, weder früher noch neuerlich, prismatische gefunden. Es waren stets kleine Kugeln von verschiedener Gröfse und Regelmäfsigkeit, welche unter dem Mikroskop dunkel und an der Oberfläche grobkörnig, bei 300maliger Linearvergröfserung wie die Oberfläche eines Gehirns selbst, erschienen. Man ist beim ersten oberflächlichen Anblick geneigt, sie für Krystalldrusen zu halten. Es sind aber keine einfachen Drusen. Zerdrückt man ein Körnchen, so erkennt man deutlich, dafs die harte, spröde Kugel innen solid- und glasartig ist und keineswegs einem Bündel von Prismen gleicht, deren Köpfe etwa das Körnige der Oberfläche bedingen.

1) Verlauf und Enden der Nerven. *Nova Acta Acad. Leopold.* Bd. XVIII. I. S. 48.

Digitized by Google

Bringt man zu einem Körnchen im Uhrglase unter etwas Wasser eine geringe Menge Salzsäure, so wird das Körnchen in seinem Umfange zuerst durchsichtig, so dafs runde helle Zellen sichtbar werden, welche in dem Maafse zunehmen als der dunkle Kern abnimmt. Nach kurzer Zeit ist anstatt der dunkeln körnigen Kugel eine durchsichtige, aus zahllosen, strahlig von einem Centrum ausgehenden Reihen halbkugeliger, dachziegelartig eng aneinandergereihter Zellen übrig. Während der Auflösung des dunkeln Theiles durch die Salzsäure, was von Aufsen nach Innen fortschreitet, entwickelt sich etwas Luft als Bläschen, offenbar in einem andern, geringern Verhältnifs als bei kohlensaurem Kalke.

Ich habe darauf eine andere Kugel in kaustischem Kali in einem Uhrglase kochen lassen, dabei fiel dieselbe nicht auseinander. Ich zerdrückte sie dann zwischen Glas und erhielt dieselbe glasige Structur mit den dachziegelartigen feinen Wellenlinien auf allen Bruchflächen. Diese Bruchstücke mit Salzsäure in Berührung gebracht, liefsen erkennen, dafs das kaustische Kali beim Kochen nicht einmal von der Oberfläche die organische Substanz ganz entfernt und nirgends auffallende Wirkung gethan hatte, was ein inniges Durchdrungenseyn der organischen Zellmembran mit dem Kalke anzuzeigen scheint.

Es ergiebt sich hieraus, dafs

1) der Hirnsand nicht aus freien Kalktheilen besteht, vielmehr in jedem Körnchen einen sehr zusammengesetzten Zellencomplex bildet, welcher mit Kalk erfüllt ist;

2) dafs die Erfüllung der einzelnen Zellen nicht durch zählbare mehrere oder einzelne Krystallprismen wie in vielen Pflanzenzellen bedingt ist;

3) dafs der Hirnsand sich von den freien wohl ausgebildeten Krystallen an der Hirnsubstanz, welche ich 1833 und 1836 aufgefunden hatte [1]), so wie von allen als frei und eingeschlossen bisher von Andern beobachteten Kry-

1) Den trommelschlägelartigen, an beiden Enden verdickten stabartigen, freien Krystallformen, welche ich 1833 in diesen Annalen S. 468 vom Gehirn der Fledermäuse anzeigte, ähnliche, hat 1846 Dr. Carl Schmidt in

Digitized by Google

stallen der Thier- und Menschen-Organismen wesentlich unterscheidet;

4) Dafs der Hirnsand kein einfaches Albuminat ist, denn sonst müfste nothwendig die Zellstructur verloren gehen, wenn der Kalk aufgelöst wird.

2. Ueber das Lichtbild des Hirnsandes.

Alle einfachen bekannten Krystalle der Thierkörper geben, da sie sämmtlich nicht Substanzen des regulären Krystallisationssystems angehören, bei farbiger Polarisation eine einfache bunte Farbe ihrer Substanz, kein zusammengesetztes Lichtbild, aber Zwillingskrystalle geben dergleichen, auch büschelartige Faserkrystalle.

Der Hirnsand der menschlichen Zirbeldrüse giebt im farbig polarisirten Lichte ein noch prächtigeres zusammengesetztes Lichtbild als das von Biot entdeckte im Stärkemehl. Er giebt ein fast ebenso schönes als das von mir zuerst in den sternartigen Epidermalschuppen der Hippophaë und Elaeagnus-Arten etc. beobachtete (Monatsber. d. Berl. Akad. 1848. S. 244), welches aber keineswegs allen sternartigen Epidermalschuppen gemeinsam ist, mithin von der sternartigen Structur allein nicht abhängt. Dieses Bild ist ein farbiges Kreuz von der Gröfse der ganzen Kugel von vorherrschend blau und gelber Farbe. Bei kleinern und hellern Körnchen ist das Bild lebhafter, und je runder sie sind, desto regelmäfsiger.

Bei den Fragmenten zerdrückter Körnchen zeigt sich kein Kreuz in den einzelnen, vielmehr sieht man bei dikkern Stücken bunte Wellen nach dem Verlaufe der Zellordnung, wie es in der Achatsubstanz ähnlich erscheint. Sehr dünne Fragmente sind wie Glas durchsichtig ohne Farbe.

Dafs das angegebene schönfarbige blau und gelbe Kreuz keine prismatische Erscheinung, durch die Oberfläche bedingt, ist, ergab sich daraus, dafs es nach Absperrung alles

Dorpat als charakteristische Krystalle der Hippursäure, Fig. IV. l. c. abgebildet. Ich habe sie aus Niederschlägen von kohlensaurem Kalk oft erhalten; auch körnige Kugeln.

Digitized by Google

seitlich auf das Object einfallenden Lichtes am schönsten wurde.

Dieses farbige Kreuz ist auch deshalb nicht allein und nicht hauptsächlich durch die strahlige, von einem gemeinsamen Centrum reihenweis ausgehende Zellordnung bestimmt, weil, wenn ich durch Salzsäure den Kalk ausgezogen hatte, das strahlige Zellnetz in völlig gleicher Form übrig blieb, und diese Structur erst deutlich wurde, das schöne Lichtbild aber verschwunden war. Wenn ich während der Einwirkung der Salzsäure das Körnchen mit polarisirtem Lichte fortbeobachtete, nahm das Lichtbild in dem Maafse an Gröfse ab, als der Kalk von der Peripherie nach dem Centrum hin aufgelöst wurde. Es war nur halb so grofs, wenn der Kalkkern bis zur Hälfte aufgelöst war. Weingeist und kaustisches Kali änderten das Lichtbild nicht.

Allgemeines Resultat.

1. Der Hirnsand in der Zirbeldrüse des Menschen ist keine einfache Kalkconcretion, auch keine Inkrustation einer einzelnen Kernzelle oder Ganglienkugel, sondern ein dachziegelartig, vielzelliges, sehr complicirtes Gebilde, in dessen Zellen eine spathige Kalkablagerung ist. Tausende solcher vielzelligen Körper verschiedener Gröfsen sind in einer Zirbeldrüse, die gröfste etwa $\frac{1}{3}$ Linie grofs, die meisten unsichtbar klein. Sie bilden massenweis nestartige Haufen.

2. Die Zellbildung scheint nur nach Mafsgabe der Kalkablagerung zu wachsen und sich zu kompliciren.

3. Durch farbig polarisirtes Licht erkennt man im Mikroskop, dafs die Kalkablagerung, ungeachtet von Krystallflächen nirgends eine Spur erkannt wird, doch keine amorphe ist, da sich doppelte Lichtbrechung durch Farben zu erkennen giebt.

4. Hieraus scheint man folgern zu müssen, dafs die Kalkerfüllung in den Zellen eine überaus feine und zugleich durchsichtige, daher gar nicht wahrnehmbar *fasrige* in der Art ist, wie beim Kalksinter oder Erbsensteine, nur feiner.

5. Der Hirnsand giebt den ersten thierisch organischen

Digitized by Google

Theil, welcher sich dem Amylum und den Pflanzenschuppen der Elaeagnus-Arten anschliefst, indem jedes Körnchen bei polarisirtem Lichte ein grofses zweifarbiges Kreuz erkennen läfst. Blut-Lymph- und Eiterkörperchen geben keine Lichtbilder.

6. Für die Optik ergiebt sich das interessante Resultat, dafs die Erscheinung eines lebhaften Farbenkreuzes bei farbig polarisirtem Lichte sich *in viererlei sehr verschiedenen organischen Verhältnissen ganz gleichartig zeigt:*

a. mitbedingt durch concentrische Faltung eines einfachen häutigen Schlauches beim Amylum, ähnlich einem spiralförmig zusammengelegten Haar;

b. mitbedingt durch, von einem Centrum flach strahlenartig ausgehende, einfache Zellbildung, wie bei den sternartigen Haaren und besonders den sternartigen Pflanzenschuppen, ohne alle concentrische Bildung;

c. mitbedingt durch eine halbkugelartig um eine Oeffnung erhabene einfache Haut, wie bei den Poren der Fichtenholzzellen, ohne concentrische Faltung (?) und ohne Strahlen;

d. mitbedingt durch eine strahlig kugelige Anordnung von nach Art des Erbsensteins krystallinisch durchsichtiger Kalkablagerung in Zellen wie beim Hirnsand.

In all' diesen Fällen habe ich die organische Structur zwar als mitbedingend, aber nie als alleinbedingend erkannt und nachweisen können, da ich das Lichtbild, *ohne Veränderung der organischen Structur,* durch Entfernen von Amylum und Kalk beseitigen konnte.

Digitized by Google

XI. *Ueber die Darstellung von Aerostaten aus Collodion; von C. A. Grüel, Mechaniker in Berlin.*

Das neuerdings in der chirurgischen Praxis zur Anwendung gekommene Präparat, welches den Namen *Collodion* erhielt, ist eine Auflösung der in Xyloïdin verwandelten Holzfaser der Baumwolle in Schwefeläther.

Die Prüfung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ergiebt unter Anderem, dafs wenn es in einer sehr klaren Solution gleichmäfsig über eine beliebige Glasfläche verbreitet wird, nach gänzlicher Verflüchtigung des Lösungsmittels eine vollkommen durchsichtige, glasartige Haut zurückbleibt, welche nicht allein die Verbrennungs-Erscheinung der Schiefsbaumwolle, sondern auch die ausgezeichnetsten elektrischen Eigenschaften zeigt, und identisch ist mit dem zuerst von Schönbein dargestellten elektrischen durchsichtigen Papier.

Aus diesem Grunde dürfte die Neuheit der transatlantischen Entdeckung des Collodions diesseits von Denjenigen, welche die Producte der Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure auf organische Stoffe längst mit vielem Glück untersucht haben, wohl einigen Widerspruch finden. Ich bemerke noch, dafs die Darstellung der durchsichtigen Gattung des elektrischen Papiers mir früher auf einem anderen, zum Theil mechanischen Wege gelang, wobei zwar nicht der Grad der Durchsichtigkeit, wohl aber die ebene Beschaffenheit der Fläche sehr vollkommen erreicht wurde.

Die Leichtigkeit einer solchen silberglänzenden, beliebig (sogar bis zum Hervorrufen der prächtigsten Interferenzfarben) dünnen, dabei dauerhaften und in sehr verschiedenen Formen zu gewinnenden Collodionhaut veranlafste mich, die Anfertigung der oben bezeichneten Luftbälle zu versuchen, welche zu manchen interessanten Experimenten mit Gasarten vorzugsweise brauchbar erscheinen

Digitized by Google

Es ist begreiflich, dafs ein solcher Aerostat, von der Gröfse einer Birne, dessen Hülle dann nur 0,25 Gran wiegt, noch Steigkraft besitzt, wenn er auch nur halb oder etwa halb mit Knallgas gefüllt wird.

In der Voraussetzung, die Mittheilung meiner Fabrikationsweise werde manchem Physiker das Vergnügen und Gelingen des kleinen Kunststücks sichern, führe ich an, dafs man jedes klare Glasgefäfs mit nicht zu enger Oeffnung dazu benutzen kann. Ich nehme am liebsten einen Glaskolben mit kurzem Halse. Die Collodionlösung wird hineingegossen, mit allen Stellen der inneren Wandung in Berührung gebracht und während einer drehenden Bewegung des Kolbens ausgegossen, der Rand des Kolbens dann aber *nicht* abgewischt. Ein Luftstrom aus einem Blasebalg mittelst einer Spitze in den Kolben geleitet, verflüchtigt in kurzer Zeit den Aether und hinterläfst eine Haut, welche sich gewöhnlich nahe der Mündung vom Glase ablöset, während sie am äufsersten Ende der Mündung noch festhaftet.

In diesem Stadium besitzt die Haut noch einige Feuchtigkeit und eine enorme Elasticität, die es später möglich machen, die reguläre Form des Ballons zu gewinnen. Man löset nämlich mit einem Messer die Haut von der Mündung ab und mufs dann versuchen, den Ballon aus dem Kolben herauszubekommen, welche Operation einige Subtilität erfordert. Mit dem Finger und einem oben wohl abgerundeten Glasstäbchen läfst sich die Haut, ohne übermäfsig zu zerren, innerhalb des Kolbens von der in ihr befindlichen Luft befreien, von Stelle zu Stelle ablösen und nach und nach hervorziehen. Letzteres gelingt nie ohne bedeutende Adhäsion der Haut an den Wandungen, daher man stets die adhärirenden Punkte wieder aufs Neue abzulösen und so endlich den Ballon unversehrt herauszubringen suchen mufs. Hierauf mufs derselbe ohne Verzug aufgeblasen und so lange mit zugehaltener Mündung durch die Luft geschwenkt werden, bis die Oberfläche gänzlich trocken ist und die Eigenschaft verloren hat, ein knarrendes Geräusch zu geben, wenn man mit dem Finger über

Digitized by Google

dieselbe wegstreicht. — In diesem Zustand ist der Ballon von einem wirklichen Glaskolben, wenn man den gewölbten Theil allein betrachtet, nicht zu unterscheiden; man sieht natürlich auch die matte Spiegelung der äufseren convexen und inneren concaven Fläche, wie beim Glase oder einer Seifenblase, vorausgesetzt, man habe ein schönes Collodion angewandt. — Es ist nicht gleichgültig, wie consistent dasselbe und wie grofs der zu belegende Raum sey. Dünne Auflösungen desselben geben zartere Häute, und gröfsere Räume begünstigen die Verdampfung, so, dafs das darin befindliche Collodion bald dickflüssiger wird und oftmals, wenn man nur mit beschränkten Quantitäten operiren will, nicht hinreicht, sämmtliche Stellen der Innenfläche zu bespülen. — Das Eintrocknen der Haut in nicht ausgespanntem Zustande würde nie eine glatte regelmäfsige Fläche und Gestalt und wegen der grofsen Zusammenziehung derselben kaum die Hälfte der Gröfse der angewandten Form geben. Man hüte sich übrigens vor der Entzündlichkeit und berauschenden Eigenschaft der Aetherdämpfe, zumal man die Gröfse der Kugelfläche, von welcher die Abdunstung geschieht, sich zu vergegenwärtigen leicht unterlassen möchte.

XII. *Ueber die specifische Wärme des Broms; von Th. Andrews.*

Da das Brom bei gewöhnlicher Temperatur das einzige flüssige Glied der Körperklasse ist, zu welcher es gehört, so schien es wichtig, seine specifische Wärme in Bezug auf das Dulong-Petit'sche Gesetz zu ermitteln. Die Niedrigkeit seines Siedpunktes und die Schwäche seiner specifischen Wärme machen die Bestimmung der letzteren schwierig. Die angewandte Methode war folgende. Mittelst eines Wasserbades, welches eine sehr beständige Temperatur lieferte, wurde das in einem Glasfläschchen enthaltene Brom bis auf

Digitized by Google

etwa 10° C. (18° F) unter seinem Siedpunkt erhitzt, und dann schnell in ein Glasrohr gebracht, welches zuvor in ein mit Wasser gefülltes Kupfergefäfs untergetaucht war, und nun die Zunahme der Temperatur des Wassers sorgfältig beobachtet. Die Einzelheiten des Versuchs waren die gewöhnlichen. Das angewandte Brom war sorgfältig gereinigt, und seine Reinheit geprüft durch Ermittlung seines Atomgewichts aus dem Silbersalz. Es siedete, unter 29,9 Zoll Druck, bei 58° C. (137°, 5 F). Bei den Versuchen war die Temperatur der Luft etwa 11° C. (52° F), und das Brom ward etwa bis 45° C. (113° F) erhitzt. Es bedeutet *Br* das Gewicht des Broms, *T* den Wärmegewinn des Wassers, *T'* den Wärmeverlust des Broms; *W* die specifische Wärme.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Br	25,08 Grm.	26,13	24,98	24,69	24,48
T	1°,208 C.	1°,315	1°,263	1°,213	1°,184
T'	32°	32°	32°7	31°,9	32°4
W	0,1053	0,1097	0,1083	0,1078	0,1044

Mittlere specifische Wärme = 0,1071.

Aus diesen Resultaten schliefst Hr. A., übereinstimmend mit den Ansichten von Berzelius, dafs das dem Brom und den übrigen Elementen derselben Klasse in England beigelegte Atomgewicht halbirt werden müsse, in welchem Fall, wenn das Silber zu 1350 angenommen wird, das Brom, nach des Verfassers Versuchen, $\frac{999{,}4}{2}$ oder nahe $\frac{1000}{2}$ seyn und $500 \times 0{,}1071 = 53{,}55$ die Atomenwärme des Broms vorstellen würde. Nach Herrn Regnault's Versuchen würde indefs die Atomenwärme der einfachen Körper zwischen den Gränzen 38 und [illegible] schwanken, und das Brom würde also eine Ausnahme von dem Dulong-Petit'schen Gesetze machen, da seine [illegible]fische Wärme um ein Viertel höher ist, als es die [illegible]heorie erfordert. Diesen Widerspruch schreibt Hr. A. dem Umstand zu, dafs die specifische Wärme nothwendig für den flüssigen Zustand bestimmt ward; er meint, das Brom würde mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz übereinstimmen, seine specifische Wärme etwa 0,08 betragen, wenn sie bei der starren Substanz ermittelt werden könnte (*Quarterly Journ. of the chemical Soc.* 1848 *No.* 1. *p.* 18.)

Digitized by Google

1848. ANNALEN No. 11
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXV.

I. *Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle;*

von J. C. Poggendorff.

(Gelesen in d. Akad. d. Wissenschaften am 8. Juni d. J.)

Der in einer Silberlösung unter gewissen Umständen am negativen Pol der galvanischen Batterie entstehende schwarze Niederschlag ist zuerst von Priestley beobachtet [1]), darauf von Ritter [2]), Brugnatelli [3]), Ruhland [4]) und Anderen. Ritter sagt, man erhalte ihn aus jeder so weit verdünnten Silberlösung, dafs die Quantität Wasserstoff, welche die Säule am negativen Pole liefert, nun nicht mehr Silberoxyd genug am Orte seines Austritts vorfindet, um diefs Oxyd blofs zu reduciren, hinzusetzend, der überflüssige Wasserstoff verbinde sich dann mit dem reducirten Silber zu schwarzem Wasserstoffsilber. Brugnatelli und auch Priestley erhielten die Substanz in blofsem Wasser, welches sie zwischen den aus Silberdrähten gebildeten Polen elektrolysirten; das Verfahren kommt indefs auf das erstere zurück, da sich durch Oxydation und Auflösung des positiven Drahts in dem offenbar nicht ganz reinen Wasser zuvor eine silberhaltige Flüssigkeit bildete, die dann wieder vom Strom zersetzt wurde.

Im Ganzen kann ich die Angabe Ritter's bestätigen, namentlich für die wässerige Lösung des salpetersauren und

1) Gilbert's Annal. Bd. XII. (1803.) S. 466. Ein Brief Priestley's aus Northumberland in Pensylvanien vom 16. Sept. 1801.

2) Gehlen, Neues Journ. d. Chem. Bd. III. (1804.) S. 561.

3) Gilb. Ann. Bd. XXIII. (1806.) S. 204.

4) Schweigger's Journ. Bd. XV. (1815.) S. 411.

Digitized by Google

des schwefelsauren Silberoxyds und für die ammoniakalische Lösung sowohl dieser beiden Salze als auch des Chlorsilbers; alle diese Lösungen gaben mir bei gehöriger Verdünnung den in Rede stehenden schwarzen Niederschlag, ja es war sogar der Fall mit ungelöstem Chlorsilber, in welches ich, nach Uebergiefsung mit verdünnter Schwefelsäure, die beiden Polplatten oder auch nur die negative (während die positive in der Säure stand) gestellt hatte. Dagegen erhielt ich ihn nicht aus einer Lösung von Cyansilber oder Chlorsilber in Cyankalium; wie verdünnt auch die Flüssigkeit seyn mochte, immer entstand auf der als negativen Pol dienenden Platinplatte jener unkrystallinische mattweifse Ueberzug, auf welchem bekanntlich das galvanische Versilbern beruht.

Nächstdem kann ich bestätigen, was Kastner freilich nur sehr undeutlich ausgedrückt hat, indem er es auf Längs- und Querdurchmesser der Flüssigkeit zurückführen will [1]), dafs nämlich die Bildung des schwarzen Niederschlags, aufser der Verdünnung der Lösung, wesentlich abhängt von der Stromstärke, und zwar nicht sowohl von der Stärke des Stroms im Ganzen, als vielmehr von der in seinen einzelnen Punkten, von der eigentlichen Strom-Intensität. Eine und dieselbe sehr verdünnte Lösung kann einen weifsen oder einen schwarzen Niederschlag geben, je nachdem diese Intensität schwach oder stark ist; ja sie kann es sogar gleichzeitig, sobald diese Intensität nicht an allen Punkten der fällenden Polplatte gleich grofs ist.

Eine Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes im 100fachen Gewichte Wasser giebt z. B. zwischen Platinplatten von mäfsiger Gröfse, die mit einem Grove'schen Becher verbunden sind, einen weifsen Niederschlag; dagegen entsteht ein schwarzer, wenn man hinter jenem einen Becher noch einen zweiten hinzufügt. Vergröfsert man nun die negative Platte in gehörigem Maafse, so erhält man wiederum einen weifsen Niederschlag, und dieser weicht abermals einem schwarzen, so wie man durch Zu-

1) Kastner's Archiv (1825.) Bd. VI. S. 446.

Digitized by Google

satz einiger Tropfen Säure die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit erhöht.

Nimmt man die negative Platte etwas grofs, die positive dagegen klein, oder ersetzt diese durch einen blofsen Platindraht, so findet man, dafs die dem positiven Pol gerade gegenüberstehenden Theile der negativen Platte sich dunkel oder schwarz beschlagen, während die seitlichen, ihm ferner liegenden Theile einen mehr oder weniger weifsen Ueberzug bekommen.

Selbst bei gleich grofsen Platten und ohne irgend etwas an der Vorrichtung zu ändern, bilden sich im Laufe des Zersetzungsprozesses Niederschläge von verschiedener Farbe. Ist die Lösung neutral und der Strom nicht zu stark, so kann man beobachten, dafs der allererste Niederschlag weifs ist; an der Rückseite der Platte bleibt er es sogar längere Zeit; an der Vorderseite dagegen wird er sehr rasch durch einen schwarzen ersetzt, der sich über ihn ablagert und, besonders an den Rändern der Platte, in warzen- oder blumkohlartigen Formen bald ansehnlich vergröfsert, dabei aber auch stellenweise wieder eine mehr oder weniger helle Farbe annimmt. Letzteres ist besonders der Fall, wenn der wulstige Niederschlag sich bis zu den Wänden des Glases ausdehnt und somit dem Strom in der Flüssigkeit ein Hindernifs darbietet. Dann kann es geschehen, dafs der Rand und die Rückseite sich mit einem weifsen Niederschlag bekleiden, während die Mitte der Vorderseite einen schwarzen absetzt.

Der Farbencontrast ist bisweilen ungemein auffallend. Ich habe schon den Fall gehabt, dafs auf der Polplatte ein rabenschwarzer Niederschlag neben einem aus silberweifsen Kryställchen gebildeten aufs allerschärfste abgegränzt war; und ein ander Mal, da derselbe Umstand bei einem als Pol dienenden Draht eintrat, zeigte der wulstige Niederschlag, der wohl einen Zoll im Durchmesser haben mochte, als er nahe bis zum Boden des Glases hinabgewachsen war, von unten gesehen, fast den Anblick der preufsischen Kokarde, nur dafs das Weifs die Mitte einnahm.

Digitized by Google

Es ist beinahe unmöglich die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei diesem Prozesse auftreten, im Detail zu beschreiben; aber es ist auch unnöthig, da sie alle ihre Erklärung ganz einfach darin finden, dafs dort, wo die Strom-Intensität hinreichend grofs ist, ein dunkler, und wo sie es nicht ist, ein mehr oder weniger heller und selbst silberweifser Niederschlag entsteht.

Um sicher zu seyn, dafs die negative Polplatte sich überall und fortwährend mit einem Niederschlag von vollkommen schwarzer Farbe bekleide, mufs man dem Strom eine solche Stärke geben, dafs zugleich mit der Bildung des Niederschlags eine stetige Wasserstoffentwicklung stattfinde. Man erreicht diefs, wenn man eine Batterie von zwei Grove'schen Bechern anwendet, ferner die verdünnte Silberlösung, welche etwa ein Proc. Silbersalz enthalten mag, ein wenig ansäuert, und endlich die Polplatten nicht zu grofs nimmt, etwa so, dafs sie der Flüssigkeit eine Fläche von einigen Quadratzollen darbieten. Doch darf man selbst dann den Prozefs nicht so lange fortsetzen, dafs der Niederschlag sich nahe bis zu den Wänden des Gefäfses ausbreitet; sonst wird er defsungeachtet an diesen Stellen heller und selbst weifs.

Die Polplatten können entweder beide von Platin oder Silber seyn, oder auch die eine von Platin und die andere von Silber. Ist die positive Platte von Platin und die Lösung eine neutrale oder saure, so bildet sich an dieser Platte das sogenannte Silberhyperoxyd, das aber bekanntlich auch Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, falls das gelöste Silbersalz ein salpetersaures oder schwefelsaures war. Aus der ammoniakalischen Lösung dieser Salze bildet das Hyperoxyd sich nicht, und eben so wenig entsteht es aus der neutralen oder sauren, wenn die positive Platte von Silber ist; vielmehr wird diese Platte während des elektrolytischen Processes angegriffen und fortgelöst, in dem Maafse als sich am negativen Pol der schwarze Niederschlag ablagert und Wasserstoff entwickelt.

Es ist indefs keineswegs nothwendig, dafs zugleich mit

Digitized by Google

der Bildung des schwarzen Niederschlags eine Wasserstoffentwicklung stattfinde. Durch zweckmäfsige Regulirung der Stromstärke kann man kleine Mengen eines vollkommen schwarzen Niederschlags erhalten, auch ohne dafs irgend ein Gasbläschen mit demselben zum Vorschein kommt.

Dieser Fall ist vorzüglich geeignet, die sonderbare und meines Wissens bisher noch nicht beschriebene Erscheinung zu beobachten, welche zur gegenwärtigen Untersuchung näheren Anlafs gegeben hat. *Ist es nämlich geglückt, die negative Platte in angeführter Weise mit einer dünnen Schicht des schwarzen Niederschlags zu bekleiden, und man öffnet nun die Kette an einer beliebigen Stelle, ohne die Platte irgend wie zu erschüttern oder sonst zu bewegen, so sieht man plötzlich, wie wenn ein Blitz die Masse durchführe, die schwarze Farbe derselben in eine schmutzig grau- oder gelb-weifse übergehen, und dabei ist von einer Gasentwicklung auch nicht das Mindeste wahrzunehmen.*

Dieselbe Farbenwandlung tritt ein, wenn man die negative Platte mit dem daransitzenden Niederschlag zur Flüssigkeit herauszieht, und sie erfolgt überhaupt immer, der schwarze Niederschlag mag ohne oder mit Wasserstoffentwicklung gebildet worden seyn; nur fällt im letzteren Falle das Grauweifs, welches er annimmt, mehr ins Dunkle.

Je gröfser die Masse des Niederschlags ist, desto später und langsamer erfolgt die Farbenwandlung. Massen von etwas beträchtlichem Volum kann man mit der Platte, woran sie sitzen, auf einige Zeit an die Luft bringen, ohne dafs der Farbenwechsel eintritt, aber er bleibt nicht aus und durchglimmt, einmal angefangen, immer ziemlich rasch das Ganze, bis Alles in ein Grau verwandelt ist.

Was einmal die Farbe verändert hat, läfst sich nicht wieder in Schwarz verwandeln. Hat man die negative Platte unberührt in der Flüssigkeit gelassen, nnd man schliefst nach der Oeffnung die Kette abermals, so lagert sich auf den weifslich gewordenen Niederschlag wiederum ein schwarzer ab, aber der weifsliche bleibt unverändert.

Ich habe diesen Farbenwechsel bei jeder Art des schwar-

Digitized by Google

zen Niederschlags beobachtet. Am hellsten ist die Farbe, nach dem Wechsel, bei dem aus einer neutralen oder sauren Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Silberoxyds erhaltenen Niederschlag; dunkler ist sie bei dem aus einer ammoniakalischen Lösung dieser Salze dargestellten, und am dunkelsten bei der Masse, in welche sich ein mit verdünnter Schwefelsäure übergossenes Chlorsilber zwischen den Polen der Batterie verwandelt. Bei dieser ist der Farbenwechsel sehr schwach, und das Grau, welches die Masse nach der Unterbrechung des Stromes zeigt, erst bei einiger Aufmerksamkeit von dem anfänglichem Braunschwarz zu unterscheiden, welches, wenn man bei Kerzenlicht oder am Tage hinter einem rothen Vorhang arbeitet, einen schönen Contrast zu dem noch unzersetzten schneeweifsen Chlorsilber darbietet [1]).

Niemals ist die Farbe des veränderten Niederschlags das reine Weifs der kleinen Krystalle, die sich aus einer concentrirten Silberlösung abscheiden, sondern es ist ein weifsliches oder gelbliches, mehr oder weniger dunkles Grau, und eben so wenig zeigt sich darin etwas Krystallinisches. Durch beide Eigenschaften unterscheidet sich dieser metamorphosirte Niederschlag wesentlich von dem, der gleich anfangs

1) Diese Zersetzung des *Chlorsilbers* liefert ein interessantes Beispiel von elektrolytischer Wirkung des galvanischen Stroms auf eine unlösliche Substanz, indem sie bei frisch gefälltem, noch feuchtem Chlorsilber rasch und vollständig geschieht. Sie ist aber auch von praktischem Interesse, denn wenn es sich darum handelt, reines Silber zum Behufe der Wiederauflösung zu gewinnen, möchte es kaum einen einfacheren Weg geben als eben den galvanischen. Schon Fischer hat i. J. 1812 darauf aufmerksam gemacht (Gilbert's Ann. Bd. 42. S. 90), nur ist das von ihm angegebene Verfahren mangelhaft. Am Besten verfährt man so, dafs man das noch feuchte Chlorsilber in einen Platintiegel oder Silberkessel schüttet, es darin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thl. Wasser) übergiefst, einen mit derselben Flüssigkeit gefüllten porösen Thoncylinder hineinstellt, und in diesem wiederum einen Cylinder oder eine Platte von amalgamirten Zink anbringt. Verbindet man nun das Zink durch einen Kupferdraht mit dem Platin oder Silber, so erfolgt die Reduction des Chlorsilbers mit Leichtigkeit, ohne dafs man es einmal umzurühren braucht.

Digitized by Google

rein weifs auftritt und sich unter der Lupe oder schon mit bloſsen Augen als ein Aggregat von Krystallen erweiſst.

Dennoch ist der hellgraue Niederschlag offenbar nichts anderes als metallisches Silber, denn streicht man ihn mit dem Nagel oder Polirstahl auf Papier aus, so nimmt er den schönsten Silberglanz an; und schaltet man ein so gebildetes Plättchen in den galvanischen Strom ein, indem man die Spitzen zweier mit der Kette verbundenen Drähte darauf setzt, so erweist es sich als ein vortrefflicher Leiter.

Es fragt sich nun wohl, was denn der schwarze Niederschlag sey? Gewöhnlich wird derselbe für *Silberhydrür* gehalten; ich habe indeſs schon angeführt, daſs er, bei Ausschluſs von Wasserstoffentwicklung gebildet, nicht die mindeste Gasblase entläſst, wenn er in den weiſslichen Zustand übergeht. Da nun der weiſsliche Niederschlag unzweifelhaft metallisches Silber ist, so wird man nothwendig zu dem Schluſs geführt, daſs auch der schwarze nichts anderes sey, nichts als *Silber in höchst fein zertheiltem Zustand.*

Hiegegen spricht nun freilich die Angabe Priestley's, daſs sich durch Erhitzung des schwarzen Niederschlags Wasserstoff aus demselben abscheiden lasse [1]). Allein ich muſs diese Angabe geradezu für einen Irrthum erklären, denn da jener Niederschlag nur während des Stroms Bestand hat, so kann weder Priestley noch irgend ein späterer Physiker, zumal sie seine merkwürdige Umwandlung aufser Acht lieſsen, denselben im unveränderten Zustand untersucht haben.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, einen Weg aufzufinden, das sogenannte Hydrür in unverändertem Zustand zu erhalten, aber vergebens. Manchmal gelang es zwar aus der neutralen Lösung des salpetersauren Silberoxyds kleine Mengen eines dunklen Niederschlags zu erhalten, aber ganz schwarz und ganz frei von helleren Parthien war er doch nie. Am besten fand ich es noch, eine etwas angesäuerte Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd zwischen Platinplatten, von denen die positive innerhalb

1) Gilbert's Ann. Bd. 12. S. 471.

Digitized by Google

eines porösen Thontiegels zur Verhütung des Hyperoxyds in blofser Säure stand, vollständig zu zersetzen, und dann, wenn diefs geschehen war, noch vor der Unterbrechung des Stroms schnell einen Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit einzuspritzen. Allein selbst der auf diesem Wege erhaltene Niederschlag ist nicht vollkommen schwarz, sondern nur sehr dunkel grau, und er besteht offenbar blofs aus metallischem Silber, da er, mit dem Polirstahl gestrichen, den schönsten Silberglanz annimmt.

Eine merkwürdige Eigenschaft dieses dunkelgrauen Silberpulvers besteht darin, dafs es, im feuchten und selbst im trocknen Zustand mit sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure übergossen, sogleich eine viel hellere Farbe annimmt, ohne dafs sich Gas entbindet oder etwas löst.

Diese Eigenschaft scheint mir den näheren Grund von der Farbenwandlung zu liefern, welche der schwarze Niederschlag am Orte seiner Bildung beim Oeffnen der Kette so plötzlich erleidet. Indem nämlich der elektrolytische Procefs Silber aus der Lösung scheidet, wird nothwendig Säure frei, und da sie nicht sogleich zum positiven Pol übergeht, wirkt sie in angegebener Weise auf den Niederschlag, sobald derselbe nicht mehr durch den Strom vor ihr geschützt ist. Es war eben in dieser Ansicht, dafs ich der Lösung nach ihrer vollständigen Zersetzung Ammoniak hinzusetzte, und somit meinen Zweck wenigstens theilweis erreichte. Ich hoffte, ihn noch vollständiger zu erreichen, indem ich eine vorweg mit Ammoniak übersättigte Silberlösung anwandte, aber vergebens, denn, wie schon erwähnt, geht auch in einer solchen Lösung der schwarze Niederschlag, bei Unterbrechung des Stroms, in einen grauen über, obwohl mehr dunkler, als ihn die saure Lösung liefert.

Von der Richtigkeit des eben angegebenen Grundes der Farbenwandlung beim Oeffnen der Kette kann man sich überzeugen, wenn man die negative Platte, während sie sich in einer neutralen Lösung mit dem schwarzen Niederschlag bekleidet, durch kleine senkrechte Stöfse erschüttert. Bei jedem Stofs wird der Niederschlag hell, und es sondern

Digitized by Google

sich von ihm helle Wölkchen ab, die, von der theilweis entsilberten und deshalb specifisch leichteren Flüssigkeit in die Höhe geführt, an der Platte emporsteigen, aber auch im Laufe ihres Weges wieder gelöst werden. Man kann diese Erscheinung beliebig oft hervorrufen.

Da es auf keine Weise gelang, das angebliche Hydrür im unveränderten Zustand isolirt darzustellen, so versuchte ich, ob es nicht möglich sey, die Natur desselben durch die Producte bei seiner Bildung näher zu bestimmen.

Ich nahm daher einen Daniell'schen Zersetzungs-Apparat, füllte die eine seiner Zellen mit verdünnter, etwas angesäuerter Silberlösung und die andere mit verdünnter Säure; ich verband alsdann den Apparat in gehöriger Weise mit einer kleinen Grove'schen Batterie aus zwei Elementen, fing die Gase auf und bestimmte das Silber, indem ich den an der negativen Platte entstandenen Niederschlag sammelte, scharf trocknete und wägte. Meine Meinung war: der Wasserstoff, nämlich der gasförmig aufgefangene und der dem Silber aequivalente, würde nicht ganz dem aufgefangenen Sauerstoff entsprechen, und das daran Fehlende würde die Menge des im Hydrür enthalten gewesenen Wasserstoffs vorstellen. Meine Voraussetzung bestätigte sich auch wirklich in sofern, als die Summe des Wasserstoffs nicht das Aequivalent des Sauerstoffs erreichte; allein zugleich ersah ich, dafs der Versuch kein genaues Resultat liefern konnte, denn erstlich war es unmöglich in jenem Apparat den ganzen Niederschlag im völlig schwarzen Zustand zu erhalten, und zweitens vermochte man auch nicht, den in der schwammförmigen, aufgedunsenen Masse mechanisch eingeschlossenen Wasserstoff von dem zu sondern, der sich möglicherweise, nach Unterbrechung des Stroms, durch freiwillige Zersetzung des angeblichen Hydrürs ausscheiden konnte [1]).

1) Zu dieser Elektrolyse wandte ich eine schwefelsaure Silberlösung an. Anfangs wollte ich salpetersaure Silberlösung nehmen, allein um mich sicher zu stellen, dafs an dem negativen Pol nicht auch andere Stoffe als Silber und Wasserstoff ausgeschieden würden, untersuchte ich zuvor das Verhalten der verdünnten Salpetersäure für sich. Zu meiner Ueber-

Digitized by Google

Nachdem auch dieser Versuch zur Ermittelung der Zusammensetzung des schwarzen Niederschlags gescheitert war,

raschung sah ich, dafs fast keine Verdünnung diese Säure vor der elektrolytischen Zersetzung schützt. Ich füllte den erwähnten Apparat in seinen beiden Zellen mit Wasser, dem nur ein Proc. Salpetersäure von 1,199 spec. Gew. hinzugefügt worden, schaltete ihn in eine Batterie von zwei Grove'schen Bechern ein, und beobachtete etwa alle 4 Minuten die Mengen der einzeln aufgefangenen Gase. So erhielt ich successive (ohne Reduction)

Sauerstoff 10, 20, 30, 40, 50, 60 Kubctm.
Wasserstoff 1, 2, 3, 4, 5, 6 „

es waren also verschwunden

Wasserstoff 19, 38, 57, 76, 95, 114 Kubctm.

In einem zweiten Versuch gab dieselbe Flüssigkeit, bei Anwendung einer Batterie von drei Grove'schen Bechern, also bei einem stärkeren Strom:

Sauerstoff 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 CC.
Wasserstoff 3, 5, 8, 10, 17, 22, 37, 50, 68, 86

so dafs also successive verschwunden waren:

Wasserstoff 17, 35, 52, 70, 103, 138, 163, 190, 212, 234

Einige Gegenversuche, bei denen aufser dem eben erwähnten, mit salpetersaurem Wasser gefüllten Apparat noch ein mit verdünnter reiner Schwefelsäure gefülltes Voltameter in eine Batterie von vier Grove'schen Bechern eingeschaltet war, zeigten, dafs die durch den ersteren erhaltenen Sauerstoffmengen sehr nahe ein Drittel von dem Gasgemisch ausmachten, welches das letztere lieferte. Das Sauerstoffgas war also in richtiger Menge entwickelt worden, vom Wasserstoffgas dagegen verhältnifsmäfsig desto mehr verschwunden als die Stromstärke geringer war. Je geringer folglich die Stromstärke ist, desto mehr wird die Salpetersäure im Verhältnifs zum Wasser zersetzt. Für gröfsere Concentrationen der Salpetersäure ist dieses Verhalten schon durch die Versuche von Faraday und De la Rive bekannt, allein dafs es sich auch auf solche Grade von Verdünnungen, wie der hier angewandte, erstreckt, ist meines Wissens neu, und ich glaube es ist darin ein Mittel dargeboten, kleine Quantitäten von Salpetersäure aufzufinden, die sich anderen Reagentien entziehen.

Selbst in Schwefelsäure läfst sich auf diese Weise noch sehr gut ein kleiner Gehalt an Salpetersäure entdecken. Ein Gemisch von Wasser, 10 Proc. concentr. Schwefel und 0,5 Proc. Salpetersäure vom 1,2 spec. Gew. lieferte z B. auf 200 CC. Sauerstoffgas nur 248 CC. Wasserstoffgas, statt der 400, die erscheinen sollten. Diefs zeigt die Nothwendigkeit, in den Voltametern nur ganz reine Schwefelsäure anzuwenden. Ist dagegen die Salpetersäure an eine starke Basis gebunden, so wird sie nicht zersetzt. Eine Salpeterlösung gab mir Sauerstoff und Wasserstoff im richtigen Verhältnifs.

Digitized by Google

habe ich keine ferneren der Art gemacht, überzeugt, dafs sie alle nur erfolglos seyn würden. Ich habe indefs das vermeintliche Hydrür noch einer Probe unterworfen, die mir schien, ein neues Licht auf seine Natur werfen zu müssen. Ich suchte es nämlich auf Quecksilber zu bilden, das, am Boden einer mit schwefelsaurer Silberlösung gefüllten Flasche, in einer *U*förmigen Röhre enthalten, und zum negativen Pol der Batterie gemacht worden war. Was ich erwartet hatte, geschah: so wie Etwas des schwarzen Stoffs auf dem Quecksilber gebildet worden, wurde es sogleich von diesem absorbirt, ohne dafs eine Gasentwicklung dabei stattfand; und wenn ich einen Platindraht, der mit seiner Spitze in das Quecksilber gesteckt, und in Folge dessen mit dem angeblichen Hydrür bekleidet worden war, tiefer in das flüssige Metall einsenkte und dann rasch wieder herauszog, so zeigte er sich seines Ueberzugs gänzlich beraubt und dafür amalgamirt.

Dafs eine so leichte Amalgamationsfähigkeit einem Hydrür zukommen sollte, scheint mir wenig wahrscheinlich; vielmehr kann ich in dieser Eigenschaft nur einen Grund mehr erblicken, den schwarzen Niederschlag für nichts anderes als fein zertheiltes Silber zu erklären. Ich will zugeben, dafs diese Ansicht noch Zweifel übrig lassen kann, allein ich halte sie für ungleich besser begründet als die, welche ein Hydrür annimmt, da gewifs noch Niemand das Daseyn des Wasserstoffs in dem schwarzen Niederschlag mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Ist, wie ich glaube, die ausgesprochene Ansicht richtig, so knüpft sich an diesen Niederschlag ein nicht unbedeutendes physikalisches Interesse, die Merkwürdigkeit nämlich, dafs eine blofse Zertheilung und Auflockerung das Sil-

Uebrigens beruht das Verschwinden des Wasserstoffs bei Anwesenheit einer geringeren Menge freier Salpetersäure in der elektrolytischen Flüssigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach zum Theile auf Bildung von Ammoniak, die unter ähnlichen Umständen schon in einer sehr frühen Epoche des Galvanismus von Bucholz beobachtet worden ist. S. Gilbert's Ann. (1801) Bd. IX. S. 442.

Digitized by Google

berweifs des compacten Metalls in vollkommnes Schwarz umwandelt. Das Silber steht jedoch in dieser Beziehung nicht allein; die Umwandlung findet sich auch beim Platin [1]) und mehren anderen Metallen, so wie vermuthlich bei vielen farblosen oder weifsen Substanzen, denen ein hohes Brechvermögen eigen ist; bei keiner Substanz ist aber meines Wissens eine solche Rückkehr aus dem schwarzen in einen helleren Zustand beobachtet, wie sie bei dem Silber stattfindet.

Um nichts zu übergehen, mufs ich noch erwähnen, dafs man die beschriebenen Erscheinungen fast alle, nur nicht so ausgeprägt, auch ohne Hülfe einer Volta'schen Batterie beobachten kann, wenn man das geeignete positive Metall in eine verdünnte Silberlösung taucht. Es ist diefs freilich nicht ganz unbekannt, und namentlich hat Fechner schon auf die bei Anwendung von Zinn vorkommenden Erscheinungen aufmerksam gemacht [2]); allein man hat, wie mir scheint, nicht Alles beachtet. Am zweckmäfsigsten ist es Zink zu nehmen. Taucht man ein Zinkstäbchen in eine verdünnte Silberlösung z. B. von 1 Thl. salpetersauren Silberoxyds in 100 Thl. Wasser, und zwar so, dafs es etwa einen Zoll vom Boden des Glases bleibt, so hat man Gelegenheit, alle die mannigfaltigen Abstufungen des Silberniederschlags mit Mufse zu beobachten. Anfangs bildet sich ein rein schwarzer Niederschlag, darauf entsteht allmälig ein immer mehr grauer, und endlich umsäumt sich dieser mit den schön-

1) Der jetzt zu so vielen galvanischen Zwecken dienende Niederschlag, welchen eine verdünnte Platinchloridlösung am negativen Pol liefert, ist noch von Jedermann für blofses fein vertheiltes Platin gehalten. Er ist rein schwarz und bleibt es auch noch nach Absonderung von der Batterie. Man erhält ihn aber nur dann mit Sicherheit von rein schwarzer Farbe, wenn man die Stromstärke so einrichtet, dafs sich mit ihm zugleich Wasserstoff entwickelt. Geschieht das nicht, so bekommt man leicht einen grauen Niederschlag von der Farbe des Platinschwamms, in den auch der schwarze übergeht, wenn man ihn erhitzt. Auch der mittelst Ammoniak erhaltene möglichst schwarze Silberniederschlag wird durchs Erhitzen hellgrau.

2) Diese Ann. Bd. 47. S. 1.

Digitized by Google

sten silberweifsen Dendriten. Erschüttert man das Stäbchen ein wenig, so wird der schwarze Niederschlag sogleich stellenweise hellgrau, und haben sich Theile von ihm abgesondert und zu Boden gesenkt, so nehmen auch diese, wenngleich nicht alle gleich schnell, denselben hellgrauen Farbenton an. Alle diese Erscheinungen sind nach dem bereits Gesagten leicht verständlich, und es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dafs auch hier, mit Ausnahme der Fällung des allerersten Silbertheilchens, der Vorgang ein galvanischer ist.

Die vorstehenden Erfahrungen veranlafsten mich, noch einige andere Metalle, die angeblich Hydrüre liefern sollen, der Untersuchung zu unterwerfen, namentlich Wismuth, Antimon, Tellur und Kupfer.

Vom *Wismuth* wurde eine salpetersaure Lösung angewandt, vom *Antimon* eine Brechweinstein-Lösung. Beide Flüssigkeiten, hinreichend verdünnt, geben am negativen Pol einen schwarzen Niederschlag, der auch bei Unterbrechung des Stroms seine Schwärze behält, und offenbar nichts als regulinisches Metall ist, da er, mit dem Nagel gestrichen, einen lebhaften Metallglanz annimmt, und, auf die S. 343 angeführte Weise geprüft, sich als ein guter Elektricitätsleiter erweist.

Ganz eben so verhält sich *Tellur*, wenn man eine verdünnte Auflösung des Chlorids elektrolysirt. Von der auffallenden, zuerst von Ritter beobachteten, später von H. Davy und Magnus näher untersuchten Erscheinung ist dabei nichts wahrzunehmen. Ersetzt man aber die Tellurlösung durch Wasser, ohne mit dem Apparat eine sonstige Veränderung vorzunehmen (ein mehrmaliges Abspülen der Elektroden abgerechnet), so sondert sich das feine Tellurpulver, welches beim ersten Procefs die negative Polplatte überzogen hatte, von dieser wolkenförmig ab und bildet auf dem Boden des Gefäfses den grauen Niederschlag, dessen Metallität nach Magnus's Untersuchung keinem Zweifel unterliegen kann [1]). Ein kleiner Gehalt des Wassers an

1) Ann. Bd. 17. S. 521.

Digitized by Google

Tellur-Chlorid oder irgend einer Säure stört den letztern Proceſs nicht, befördert ihn vielmehr durch Erhöhung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit; aber ein gröſserer unterdrückt ihn völlig, indem man dann an der mit Tellur überzogenen Platte nur Wasserstoffgas, gemischt mit Tellurwasserstoffgas, bekommt. Sehr schön erhält man dagegen jene Wolkenbildung, unter Verschwinden des Wasserstoffs, wenn man dem Wasser ein Alkali, entweder Ammoniak oder Kali, hinzusetzt. Bei Anwendung des Ammoniaks bildet sich, viel ausgezeichneter als es H. Davy bei reinem Wasser sah, jene ihrer Natur nach noch räthselhafte, theils morgen-, theils rosenrothe Flüssigkeit, die sich streifenförmig von der Platte herabsenkt, um weiter unten in eine graue Wolke überzugehen. In einer verdünnten Kalilösung zeigt sich diese rothe Verbindung nicht, aber der graue von der negativen Platte heruntersinkende Niederschlag bildet sich mit aufserordentlicher Leichtigkeit, so dafs man durch den Strom von einem oder zwei Grove'schen Bechern ungleich mehr von ihm bekommt, als früher, bei Anwendung von blofsem Wasser, mit einer Säule von 50 oder 100 Plattenpaaren.

Das einzige Metall, bei welchem ich die Bildung eines starren Hydrürs auf galvanischem Wege nachweisen konnte, ist das *Kupfer*, bei welchem dessen Daseyn auch schon von Wurtz auf rein chemischem Wege dargethan worden ist [1]). Elektrolysirt man eine hinreichend verdünnte und ein wenig angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch einen Strom von mäfsiger Stärke, so erhält man an der negativen Elektrode einen schwarzbraunen Niederschlag, ohne dafs zugleich eine Wasserstoffgas-Entwicklung stattfindet. Dieser Niederschlag ist sicher ein Hydrür, denn wenn man die Kette öffnet, so zeigt er die auffallende Eigenschaft, dafs er, ohne übrigens seine Farbe zu ändern, Gas (Wasserstoff) entläfst, bisweilen ziemlich plötzlich, immer aber eine geraume Zeit hindurch, woraus auch hervorgeht, dafs er nicht im unzersetzten Zustand untersucht werden kann.

1) Ann. Bd. 63. S. 476.

Digitized by Google

II. *Weitere Mittheilungen über das Guajakharz; von C. F. Schoenbein.*

Es scheint mir aus mehr als einem Grunde wünschenswerth zu seyn, dafs die Thatsache ermittelt werde: ob die Guajaktinktur die Eigenschaft, sich durch gewisse chemische Mittel bläuen und wieder entbläuen zu lassen, für immer beibehalte, oder aber unter gegebenen Umständen unwiederbringlich verliere. Die zu diesem Behufe von mir angestellten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

1. Schüttelt man einige Unzen frisch bereitete (an Harz etwas armer) Guajaktinktur mit etwa 10 Liter stark ozonisirter Luft, so färbt sich die Flüssigkeit, meinen früheren Angaben gemäfs, augenblicklich blau unter Verschwinden des Ozons. Wartet man ab, bis diese Tinktur ihre gewöhnliche Färbung von selbst wieder angenommen, und schüttelt man sie abermals mit ozonisirter Luft, so wird sie sich zwar aufs Neue bläuen, bei wiederholter Behandlung mit Ozon aber endlich das Vermögen verlieren, durch letztgenanntes oder irgend ein anderes Mittel, z. B. Chlor, Magnesiasuperoxyd u. s. w., sich bläuen zu lassen. Indessen kann nicht nur das in Weingeist gelöste, sondern auch das feste Harz durch Ozon so verändert werden, dafs es die Fähigkeit zum Blauwerden vollständig verliert. Papierstreifen, mit frischer Guajaktinktur getränkt und im lufttrockenen Zustand in stark ozonisirte Luft eingeführt, bläuen sich anfänglich, bleichen sich aber im Laufe einiger Stunden gänzlich aus. So beschaffene Streifen können nun durch kein Mittel wieder gebläut werden, so wenig als die Tinktur, welche man bei Behandlung dieser Streifen mit Weingeist erhält.

2. Selbst durch die gewöhnliche atmosphärische Luft kann der Guajaktinktur wie dem festen Harze die Eigenschaft sich bläuen zu lassen, entzogen werden. Bedeckt

Digitized by Google

man den Boden einer geräumigen Flasche mit frischer an Guajak so armer Tinktur, dafs diese nur schwach gelb gefärbt erscheint, und schüttelt man die Flüssigkeit lebhaft, die Flasche gegen eine kräftige Mittagssonne haltend, so wird die Tinktur schon nach wenigen Sekunden grün und nach einigen Minuten ziemlich stark blau. Die so gefärbte Harzlösung nimmt nach und nach, wie die durch Ozon gebläuete, ihre ursprüngliche Färbung von selbst wieder an, um beim abermaligen Schütteln mit Luft im Sonnenlicht sich wieder zu grünen oder zu bläuen. Setzt man dieses Verfahren etwa eine halbe Stunde hindurch fort, so verliert endlich die Guajaktinktur das Vermögen, unter dem gleichzeitigen Einflufs der Luft und des Lichtes sich merklich zu grünen oder zu bläuen; es kann indessen eine so beschaffene Harzlösung immer noch durch Chlor, Brom, Jod, Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. gebläut werden. Läfst man aber diese Tinktur noch einige Stunden länger der Einwirkung der Luft und des Sonnenlichtes ausgesetzt, indem die Flüssigkeit häufig geschüttelt wird, so geht deren Fähigkeit, durch irgend ein Mittel sich bläuen zu lassen, völlig verloren, und verhält sich eine solche Tinktur in jeder Beziehung ganz so, wie diejenige Harzlösung, deren Bläuungsvermögen durch Ozon zerstört worden. Lufttrockne von Guajakharz durchdrungene Papierstreifen der gleichzeitigen Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes und der Luft ausgesetzt, grünen sich bekanntlich anfangs, werden aber bei kräftiger Sonne im Laufe einiger Tage schmutzig gelb. Ist letztere Färbung eingetreten, so bläuen sich die Streifen weder in ozon- noch chlorhaltiger Luft; auch läfst sich die Guajaktinktur, welche man bei Behandlung solchen harzhaltigen Papiers mit Weingeist erhält, weder durch Ozon, Mangansuperoxyd, noch irgend ein anderes Mittel bläuen. Es verdient hiernach bemerkt zu werden, dafs besagte schmutzig gelbe Streifen in stark ozonisirter Luft nach und nach weifs werden.

3. Schüttelt man in gehöriger Menge und lange genug fein zertheiltes Bleisuperoxyd mit frisch bereiteter Guajaktinktur,

Digitized by Google

tinktur, so erleidet letztere eine Veränderung ganz gleich derjenigen, welche das Ozon oder die atmosphärische Luft in besagter Harzlösung verursacht, und ist eine so behandelte Tinktur durchaus unfähig, sich durch irgend ein Mittel wieder bläuen zu lassen.

4. Chlor- oder bromhaltige Luft wirkt auf die frische Guajaktinktur ganz so ein, wie diefs die ozonisirte Luft thut, ebenso das wäfsrige Chlor oder Brom. Läfst man anfänglich nur einige Tropfen der einen oder der andern dieser Flüssigkeiten in die Tinktur unter Schütteln fallen, und wartet man ab, bis die eingetretene Bläuung wieder verschwunden, so wird beim Zufügen neuen Chlorwassers eine abermalige Bläuung erfolgen, um wieder zu verschwinden. So fortgefahren, wird man bald dahin gelangen, dafs neue Zuthaten von Chlor- oder Bromwasser keine Bläuung der Harzlösung verursachen. Dafs auch lufttrockene, von Guajakharz durchdrungene Papierstreifen in chlor- oder bromhaltiger Luft sich anfänglich bläuen, dann gelb werden, ist bekannt, vielleicht aber nicht die Thatsache, dafs solche gelbe Streifen in eine Ozonatmosphäre sich völlig ausbleichen.

5. Obgleich im Ganzen genommen das Jod ähnlich dem Ozon, Chlor, Brom und den Superoxyden auf die Guajaktinktur einwirkt, so zeigt es doch einige Eigenthümlichkeiten, die der Erwähnung verdienen.

Tröpfelt man unter Schütteln geistige Jodlösung in frische Guajaktinktur, so färbt sich diese sofort tief blau, um aber, wie anderwärts schon bemerkt, von selbst sich wieder zu entbläuen. Bei weiterem Zutröpfeln von Jodtinktur in die freiwillig entbläuete Harzlösung färbt sich letztere aufs Neue blau, um abermals wieder braungelb zu werden. So fortfahrend kommt man endlich auf einen Punkt, wo die Guajaktinktur von der Jodlösung nicht mehr gebläut wird. Eine solche Tinktur besitzt aber immer noch die Eigenschaft, durch Chlor, Brom, Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. sich bläuen, wie auch, wenn mit Wasser vermischt, ein blaues Harz fallen zu lassen, während die Guajaktinktur, die mit

Digitized by Google

Chlor, Brom, Ozon u. s. w. so lange behandelt worden, bis sie sich durch diese Stoffe nicht mehr bläuen läfst, ihr Bläuungsvermögen völlig eingebüfst hat und durch Vermischen mit Wasser ein gelblich weifses Harz anstatt eines blauen liefert. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dafs die besagte mit Jod behandelte Guajaktinktur schon nach einigen Stunden die erwähnte Eigenschaft verliert und sich dann wie eine mit Chlor u. s. w. behandelte verhält.

Aus der oben angeführten Thatsache, dafs der Guajaktinktur das Vermögen, sich bläuen zu lassen, durch Ozon, Luft u. s. w. entzogen werden kann, glaube ich den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die freiwillige Entbläuung besagter Harzlösung darin ihren Grund habe, dafs der chemisch erregte Sauerstoff des in ihr enthaltenen blauen Harzes nur kurze Zeit als solcher mit dem Guajak verbunden bleiben kann und dieser Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei und unter 0° auf die oxydirbaren Bestandtheile des Harzes langsam einwirkt, dem Letztern wahrscheinlich Wasserstoff, vielleicht auch Kohlenstoff entziehend und dadurch die ursprüngliche chemische Zusammensetzung des Guajaks verändernd. Eine derartige freiwillige Veränderung des blauen Harzes findet nur dann statt, wenn dieses in irgend einer Flüssigkeit (Weingeist, Holzgeist, Aether) gelöst ist. Das feste blaue Guajak bleibt allem Anschein nach bei gewöhnlicher Temperatur und in der Dunkelheit unverändert; denn das mit Hülfe des Wassers aus der durch Mangansuperoxyd u. s. w. gebläueten Guajaktinktur gefällte Harz behält seine blaue Färbung bei, ebenso die guajakhaltigen Papierstreifen, welche man durch ozonisirte Luft gebläut.

Auch in der erwähnten Beziehung zeigt die wäfsrige Jodstärke (siehe Heft No. 4. 1848 dieser Annalen) einige Uebereinstimmung mit der gebläuten Guajaktinktur. Setzt man jene der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes aus, so entbläut sie sich rasch und es wird deren blaue Färbung wieder hergestellt durch Ozon u. s. w. Bewerkstelligt man in angegebener Weise die Entbläuung und

Digitized by Google

Bläuung der wäfsrigen Jodstärke zu wiederholten Malen, so gelangt man dahin, dafs die durch das Licht entfärbte Flüssigkeit bei neuer Behandlung mit Ozon u. s. w. nicht mehr blau, sondern roth wird, was zu beweisen scheint, dafs die Stärke in Folge der wiederholten Bläuungen und Entbläuungen eine chemische Veränderung erleidet.

Bei diesem Anlafs will ich noch einige Thatsachen mittheilen, welche sich auf die Entbläuung sowohl der Guajaktinktur als des festen blauen Harzes beziehen. In meiner letzten Abhandlung über das Guajakharz ist angegeben, dafs einige Stunden vergehen, bis die durch Mangansuperoxyd auf das Tiefste gebläute Guajaktinktur freiwillig ihre ursprüngliche Färbung wieder angenommen. Ein solches Verhalten zeigt die Tinktur bei gewöhnlicher Temperatur; wird aber die noch so stark gebläute Harzlösung bis zum Sieden erhitzt, so verliert sie ihre Färbung schon in wenigen Minuten. Wie bereits oben bemerkt, verändert sich das feste blaue Harz bei gewöhnlicher Temperatur und im Schatten nicht merklich, schnell aber beim Siedpunkte des Wassers. Legt man trockene von Guajak durchdrungene und durch Ozon gebläute Papierstreifen in siedendes Wasser, so verschwindet die blaue Farbe in wenigen Minuten vollkommen, und ganz so verhält sich Papier, das durch gebläute Guajaktinktur gefärbt und schnell trocken gemacht worden. Natürlich bläuen sich die so nur einmal entfärbten Streifen wieder in eine Ozonatmosphäre. Fällt man mit Hülfe des Wassers aus gebläuter Guajaktinktur das Harz aus und erhitzt das Ganze bis zum Sieden, so verliert das blaue Harz seine Farbe sehr rasch und wird gelblich weifs.

Nachträglich mufs ich noch eine Anzahl Substanzen erwähnen, die in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, die frische Guajaktinktur zu bläuen.

1. Eisenchlorid. Mischt man auch nur eine kleine Menge der wäfsrigen Lösung dieses Salzes mit besagter Tinktur, so färbt sich letztere plötzlich und auf das Prachtvollste blau, sie behält aber diese Färbung nur sehr kurze Zeit

Digitized by Google

bei und geht durch Grün in Gelbbraun über, ganz so, als wäre die Tinktur mit Chlor oder Brom behandelt worden.

2. Sehr stark und augenblicklich bläuend wirkt das rothe in Wasser gelöste Kaliumeisencyanid auf die Tinktur, wobei aber zu bemerken ist, dafs die blaue Färbung verhältnifsmäfsig lange andauert.

3. Kupferchlorid verhält sich wie Eisenchlorid.

4. Fein zertheiltes Quecksilberoxyd, mit Guajaktinktur geschüttelt, färbt diese schon bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl etwas langsam, blau, welche Färbung ziemlich lange anhält.

5. Das Silberoxyd färbt beim Schütteln die Tinktur rasch und auf das Tiefste blau, welche Färbung sich längere Zeit (wie die durch Blei- oder Mangansuperoxyd veranlafste) erhält. Auch die Silbersalze bläuen die Tinktur, und es zeichnet sich in dieser Beziehung ganz besonders das essigsaure Silberoxyd aus, welches im festen Zustande, mit der Harzlösung geschüttelt, diese auf das stärkste bläut. Kaum werde ich nöthig haben zu bemerken, dafs sich unter diesen Umständen sofort metallisches Silber ausscheidet.

6. Die Lösungen des doppelt chromsauren und sogenannten übermangansauren Kalis bläuen die Guajaktinktur gerade so, wie diefs die wäfsrigen Säuren der genannten Salze thun.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlafs noch einmal auf die Aehnlichkeit des Verhaltens zurück zu kommen, welches die in Wasser gelöste und mit etwas Jodkalium versetzte Stärke oder auch der Jodkaliumkleister mit der frischen Guajaktinktur zeigt, und welche Aehnlichkeit darin besteht, dafs durchschnittlich diejenigen Substanzen, welche die ersteren bläuen, es auch wieder sind, welche die Guajaktinktur blau färben. In dieser Beziehung erwähne ich zuerst des Eisenchlorids, dessen Lösung den Jodkaliumkleister augenblicklich blauschwarz färbt und die in Wasser gelöste jodkaliumhaltige Stärke ziemlich rasch auf das tiefste bläut. Dieses Verhalten beweist, dafs das Eisenchlorid aus dem Jodkalium Jod abscheidet, und ich habe

Digitized by Google

mich überzeugt, dafs beim Zusammenbringen concentrirter Jodkaliumlösung mit starker Eisenchloridlösung Jod in Pulverform reichlich gefällt wird, wahrscheinlich unter Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür und Bildung von Chlorkalium. Dafs das Kupferchlorid den Jodkaliumkleister schwarzblau färbt, bedarf wohl kaum ausdrücklicher Erwähnung, da man weifs, dafs jenes Kupfersalz durch Jodkalium in Kupferchlorür verwandelt wird, unter Bildung von Chlorkalium und Ausscheidung von Jod. Weniger bekannt, vielleicht neu, dürfte die Thatsache seyn, dafs die wäfsrige Lösung des übermangansauren Kalis ihre prachtvoll rothe Färbung augenblicklich beim Vermischen mit Jodkaliumlösung verliert, wobei braunes Manganoxyd gefällt und Jod in Freiheit gesetzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet die wäfsrige Uebermangansäure durch Jodkalium, woher es kommt, dafs die freie Säure, wie deren Salze den Jodkaliumkleister bläuen.

III. *Ueber einige chemischen Wirkungen der Kartoffel; von C. F. Schoenbein.*

Schon vor geraumer Zeit machten Taddei, Blanche und andere Chemiker die interessante Beobachtung, dafs beim Auftröpfeln der frischen Guajaktinktur auf die Scheiben der frischen Wurzeln oder Knollen mancher Pflanzen diese Flüssigkeit sich bläue, hierzu aber noch der Zutritt der atmosphärischen Luft erforderlich sey. Wenn es auch schon an und für sich höchst wahrscheinlich ist, dafs die chemische Ursache besagter Bläuung immer dieselbe sey, in welcher Weise diese Färbung nur immer bewerkstelligt werden mag, so wollte ich mir hierüber doch noch durch Versuche Gewifsheit verschaffen und bediente mich zum Behufe der Bläuung der Tinktur der frischen Kartoffel. Obwohl nach

Digitized by Google

meinen Erfahrungen durch die ganze Kartoffel hindurch die Substanz verbreitet ist, welche das Vermögen besitzt, die Guajaklösung zu bläuen, so ist dieselbe doch sehr ungleich vertheilt und findet sich am reichlichsten an der Innenseite der Haut vor. Man wird sich von der Richtigkeit dieser Angabe sofort überzeugen, wenn man eine rohe ungeschälte Kartoffel (ich bediente mich bei meinen Versuchen der rothhäutigen Art) quer durchschneidet und die Schnittfläche mit frischer Guajaktinktur bestreicht. Die Bläuung erfolgt augenblicklich und am tiefsten an den Rändern und kommt erst etwas später und wieder stark auf den weiter einwärts gelegenen Stellen zum Vorschein. Ich habe ferner bemerkt, dafs die Stellen der Kartoffeln, an denen sich die sogenannten Augen oder Keime befinden, durch ein besonders starkes Bläuungsvermögen sich auszeichnen. Schnittflächen dagegen, die vollkommen gleichartig und farblos sind, bläuen die Tinktur am langsamsten, so dafs bisweilen Minuten vergehen, ehe die Färbung an ihnen eintritt. Beifügen mufs ich hier noch die Bemerkung, dafs auch die im Keller ausgewachsenen Kartoffelkeime in ziemlich hohem Grade das Vermögen besitzen, die Guajaktinktur zu bläuen. Gesottene Kartoffeln haben in allen ihren Theilen dieses Vermögen gänzlich verloren.

Um mir die Guajaktinktur in gröfserer Menge mit Hülfe der Kartoffeln zu bläuen, bediente ich mich der möglichst dünnen und frisch abgenommenen Schalen dieser Frucht, welche in eine Flasche gebracht und mit etwas frischer Tinktur übergossen wurden. Unter Schütteln färbte sich letztere beinahe eben so schnell blau, als wäre sie mit Mangansuperoxyd behandelt worden. Die so gebläute Harzlösung zeigt alle die Eigenschaften, welche die durch Braunstein u. s. w. gefärbte besitzt; es vergehen einige Stunden, bevor sie bei gewöhnlicher Temperatur ihre ursprüngliche Färbung völlig wieder angenommen, aber nur einige Minuten, bis sie bei der Siedhitze entbläut ist; durch Schütteln mit fein zertheiltem Phosphor, Eisen, Zinn, Schwefelwasserstoff, schwefligte Säuren u. s. w. wird ihre blaue

Digitized by Google

Färbung rasch zerstört; auch wird es kaum der Angabe bedürfen, dafs unsere blaue Tinktur mit Wasser vermischt ein blaues Harz fallen läfst. Diese Thatsachen lassen wohl keinen Zweifel darüber übrig, dafs die durch Kartoffelschalen gebläute Tinktur nicht von derjenigen sich unterscheidet, welche durch Braunstein, Bleisuperoxyd, Ozon u. s. w. gebläut worden.

Es ist von mir zu wiederholten Malen bemerkt worden, dafs diejenigen Substanzen, welche die Guajaktinktur bläuen, es durchschnittlich auch wieder sind, welche aus dem Jodkalium Jod abscheiden, wie z. B. das Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. Diefs ist nun auch der Fall mit der rohen Kartoffel. Legt man auf eine frische Kartoffelscheibe ein Stückchen Jodkaliums, letzteres etwas befeuchtet, so bemerkt man da, wo dieses Salz aufliegt, einen Flecken entstehen, der immer gröfser wird und nach einiger Zeit tief schwarzblau erscheint. Diese Färbung rührt von gebildeter Jodstärke her, wie diefs der Augenschein schon zeigt und durch die Thatsache aufser Zweifel gestellt wird, dafs besagter Flecken in schwefligsaurem Gase wieder verschwindet. Ich darf nicht unterlassen beizufügen, dafs besagte Färbung da, wo ein Keim sich befindet, viel rascher erfolgt, als auf andern Stellen der Kartoffelscheibe. Man sieht hieraus, dafs es sich mit der Zersetzung des Jodkaliums durch die Kartoffel gerade so verhält, wie mit der Bläuung der Guajaktinktur: da wo letztere am raschesten und tiefsten gefärbt wird, da scheidet sich auch am ehesten und reichlichsten Jod aus dem Jodkalium ab. Hieraus darf man wohl schliefsen, dafs die Bläuung der Guajaktinktur und die Zersetzung des Jodkaliums in der Kartoffel durch die gleiche Ursache bewerkstelligt wird, wie diefs auch mit dem Ozon der Fall ist, welches die genannte Tinktur bläut und das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zerlegt. Das die gesottene Kartoffel letzteres Salz eben so wenig zersetzt, als sie die Guajaklösung bläut, werde ich kaum ausdrücklich zu sagen brauchen.

Es fragt sich nun: wie die Guajaktinktur durch die Kar-

Digitized by Google

toffel gebläut werde. Mir scheinen nur zwei Erklärungsweisen möglich zu seyn. Entweder enthält die rohe Kartoffel eine Substanz, welche, ähnlich den normalen Superoxyden, dem Ozon u. s. w., oder dem gebläuten Guajak selbst chemisch erregten Sauerstoff zum Bestandtheil hat und diesen (in Form von Wasserstoffsuperoxyd?) an das im Weingeist gelöste Harz abtritt. Oder aber, es ist in der Kartoffel eine Materie vorhanden, welche auf den atmosphärischen Sauerstoff so einwirkt, wie diefs das fein zertheilte Platin thut, das nach meinen Erfahrungen in der Luft ebenfalls die Guajaktinktur bläut, Jodkalium zerlegt u. s. w.

Hat die Angabe Taddei's und anderer Chemiker Grund, gemäfs welcher zur Bläuung der Guajaktinktur neben gewissen organischen Substanzen auch noch die Gegenwart der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffs nothwendig ist, eine Angabe, deren Richtigkeit ich selbst nicht geprüft habe, so würde meines Bedünkens diese Thatsache entschieden zu Gunsten der zweiten Ansicht sprechen und in hohem Grade es wahrscheinlich machen, dafs gewisse organische Materien das Vermögen besitzen, den Sauerstoff in ähnlicher Weise zu oxylisiren, wie diefs unter gegebenen Umständen der Phosphor, das Platin und die Elektricität thut. Nach meinem Dafürhalten würde diese Oxylise dadurch bewerkstelligt, dafs die Guajak bläuenden und Jodkalium zersetzenden organischen Materien den atmosphärischen Sauerstoff bestimmten (analog der Wirkungsweise des Phosphors) mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon sich zu verbinden; Berzelius dürfte geneigt seyn anzunehmen, dafs besagte organische Substanzen eine durch katalytische Thätigkeit Allotropification des gewöhnlichen Sauerstoffs verursachen. Sehen wir von allem Hypothetischen ab, so ist gewifs, dafs die frische Kartoffel und noch viele andere Pflanzengebilde Materien enthalten, welche in Berührung mit Luft und Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationserscheinungen veranlassen, welche ohne die Vermittelung besagter Materien unter sonst glei-

Digitized by Google

chen Umständen nicht stattfinden würden. Nenne man nun diese merkwürdige Eigenschaft katalytische Thätigkeit oder wie nur immer, so ist sie von einer solchen Art, dafs sie im hohen Grade verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Pflanzenphysiologen auf sich zu ziehen. Da wohl kaum anzunehmen ist, dafs die Natur eine so merkwürdige Materie in so viele Pflanzengebilde zwecklos gelegt habe, so darf man auch vermuthen, dafs dieselbe vorhanden sey, um gewisse chemische Verrichtungen zu vollziehen und vielleicht gerade bei der Keimung eine physiologisch-chemische Rolle zu spielen.

Wie dem aber auch seyn möge, gern wird man zugeben, dafs dem Chemiker jede neue Thatsache willkommen seyn möchte, welche auch nur entfernt verspricht, auf das so dicke Dunkel, welches immer noch auf so manchen Gebieten der unorganischen und organischen Chemie liegt, einiges erhellende Licht zu werfen. Defshalb wünsche ich auch sehr, dafs voranstehenden Angaben einige Beachtung zu Theil werde, namentlich auch von Seite der Pflanzenphysiologen, und dieselben Anlafs zu weiteren Untersuchungen geben. Da das Vorhandenseyn des besprochenen oxydirenden Vermögens mit Hülfe der frischen Guajaktinktur so leicht ermittelt werden kann, so wäre zu wünschen, dafs damit zu allernächst über die Verbreitung der mit diesem Vermögen begabten organischen Materien in den Pflanzengebilden zahlreiche Versuche angestellt werden.

Basel im Mai 1848.

IV. *Das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken;* *von C. F. Schoenbein.*

An der Seine pflegt man wissenschaftlichen Arbeiten des Auslandes wenig Aufmerksamkeit zu schenken, wenn die-

Digitized by Google

selben nicht von der ungewöhnlichsten Art oder durch die daselbst bestehende gelehrte Zunft eingeführt sind. So haben die dortigen Chemiker bis jetzt vom Ozon, das doch nicht ohne alles Interesse ist, kaum dem Namen nach Kenntnifs genommen, geschweige Versuche darüber angestellt, woher es kommt, dafs sie zuweilen den Phosphordämpfen gewisse Wirkungen zuschreiben, von denen wir auf das Bestimmteste wissen, dafs sie vom (durch den Phosphor erzeugten) Ozon herrühren. Frischerdings begeht Herr Cotterau diesen Fehler dadurch, dafs er den genannten Dämpfen das Vermögen beimifst, Arsen- und Antimonflecke zum Verschwinden zu bringen, und indem diefs bei den erstern viel rascher, als bei den letztern geschieht, benutzt der französische Gelehrte sinnreich genug dieses Verhalten als ein Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken. Schon vor Jahren habe ich gezeigt, dafs die meisten Metalle, namentlich aber das gepulverte Arsen und Antimon beim Schütteln das auf chemischem und Volta'schem Wege erzeugte Ozon rasch zerstören und hierbei oxydirt werden. Aus dieser Thatsache folgt mit Sicherheit, dafs auch Arsen- und Antimonflecke in ozonisirter Luft verschwinden müssen, indem unter diesen Umständen das Arsen [1]) in Arsensäure, das Antimon in Antimonsäurehydrat verwandelt wird, und zwar ersteres seiner viel gröfseren Oxydirbarkeit halber merklich rascher, als das letztere. Da nun bekanntermafsen der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft immer Ozon erzeugt, so kommt natürlich dieses mächtig oxydirende Agens auch bei dem Cotterau'schen Verfahren zum Vorschein, und war in der That diese Materie die einzige Ursache der von dem genannten Chemiker beobachteten Wirkung. Folgende Angaben werden die Richtigkeit dieser Behauptung aufser Zweifel stellen.

Um eine lange Glasröhre wurden mit Hülfe des Marsh'-

1) Es verdient hier der Umstand hervorgehoben zu werden, dafs wie in so vielen andern Beziehungen Ozon und das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd auch darin sich gleichen, dafs beide schon in der Kälte das Arsen und die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiren.

Digitized by Google

schen Apparates abwechselnd Ringe von Arsen und Antimon gelegt, und es wurde dieselbe dann in einen grofsen Ballon gestellt, dessen Luftgehalt vorher in bekannter Weise möglichst stark ozonisirt, der hiefür gebrauchte Phosphor entfernt und das Gefäfs rein gespült worden war. Schon nach 15 Minuten waren alle Arsenringe vollständig verschwunden, während diejenigen des Antimons noch keine merkliche Veränderung erlitten hatten. Zwei Röhren, die eine mit Arsen-, die andere mit Antimonringen umgeben und gleichzeitig in eine Ozonatmosphäre gestellt, führten zu dem gleichen Ergebnifs, d. h. erstere Ringe waren schon nach einer Viertelstunde verschwunden, während die letztern noch kaum angegriffen erschienen.

Was die Schnelligkeit der Einwirkung des Ozons auf die Antimonflecke betrifft, so hängt dieselbe nach meinen Erfahrungen wesentlich von deren Zusammenhangszustand ab: je lockerer dieser, um so schneller erfolgt die Oxydation des Metalles, alle übrigen Umstände sonst gleich. Sind die Ringe oder Flecke stark glänzend, ist also ihre metallische Masse innig zusammenhängend, so vergehen, selbst bei Anwendung möglichst stark ozonisirter Luft, manche Tage, ja Wochen, bis die Ringe vollkommen weifs geworden sind, d. h. das Antimon gänzlich zu Antimonsäurehydrat oxydirt ist. Anders aber verhalten sich die besagten Flecke, wenn sie ein mattes Aussehen haben, d. h. das dieselben bildende Metall im zertheilten oder aufgelockerten Zustande sich befindet, in welcher Beschaffenheit die Antimonflecke bisweilen, namentlich bei Anwendung kleiner Flammen, erhalten werden. Sind diese Flecke sehr rauh und völlig glanzlos, so verwandeln sie sich in möglichst stark ozonisirter Luft schon im Laufe einer halben Stunde in Antimonsäure, je weiter sie sich aber von diesem lockern Zustande entfernen, desto mehr Zeit ist zu ihrer völligen Oxydation, d. h. zu ihrem Verschwinden, erforderlich, eine Sache, die sich eigentlich von selbst versteht.

Um vollkommen sicher zu seyn, dafs nicht der dampf-

Digitized by Google

förmige Phosphor als solcher, sondern das unter seiner Vermittelung erzeugte Ozon es ist, welches die besagten Metallflecke zum Verschwinden bringt, braucht man nur den Phosphor unter Umständen zu versetzen, unter welchen die Erzeugung des Ozons nicht stattfindet, wohl aber jener Körper verdampfen kann. Meine frühern Versuche haben dargethan, dafs in vollkommen trockener, oder in feuchter aber mit Aetherdampf oder ölbildendem Gase beladener atmosphärischer Luft, oder in reinem Sauerstoffgas der Phosphor auch keine Spur Ozones erzeugt, obgleich die erwähnten Gase mit Phosphordampf sich beladen. Ich habe mich nun vielfach überzeugt, dafs Arsen- oder Antimonflecke in Gefäfse gebracht, welche die angeführten Gase nebst Phosphor enthalten, durchaus nicht verschwinden, wie lange man sie auch unter solchen Umständen verbleiben läfst. Einige Tropfen Aethers in eine grofse lufthaltige Flasche gegossen, in der ein Phosphorstück liegt, reichen hin, um ein solches verneinendes Ergebnifs zu liefern.

Die Thatsache, dafs die Arsenflecke in ozonhaltigem Sauerstoff, der auf elektrolytischem Wege dargestellt worden, gerade so unter Bildung von Arsensäure verschwinden, wie in Luft, die man mit Hülfe des Phosphors ozonisirt hat, während der gewöhnliche Sauerstoff oder die gewöhnliche Luft nicht merklich auf diese Flecke einwirkt, liefert einen weitern Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, dafs der Phosphor als solcher nichts mit dem Verschwinden der Arsenflecke zu thun hat und diese Wirkung einzig und allein durch das Ozon hervorgebracht wird.

Obwohl ich den Versuch noch nicht angestellt, so zweifle ich doch keinen Augenblick, dafs reiner Sauerstoff, durch Funkenelektricität ozonisirt, dünne Arsenflecke zum raschen Verschwinden bringen, viel langsamer aber auf diejenigen des Antimons wirken würde. Ich habe mich aber auf das Bestimmteste und zu wiederholten Malen überzeugt, dafs das Ozon, welches beim sogenannten Ausströmen der Elektricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft sich erzeugt, die Arsenflecke, unter Zurücklassung von Arsen-

Digitized by Google

säure, ziemlich rasch zerstört, viel langsamer aber die spiegelnden Antimonflecke angreift. Nichts ist leichter als die Anstellung dieses Versuches. Man erzeuge in bekannter Weise auf einem möglichst glatten Porzellanstück zwei möglichst gleiche Flecke von hinreichender Deutlichkeit, den einen von Arsen, den andern von Antimon, und halte dieselben nahe vor eine etwas stumpfe Metallspitze, aus welcher man lebhaft Elektricität strömen läfst. Bald wird man unter diesen Umständen eine Verminderung des Arsenflekkes bemerken und nach 10—12 Minuten wird derselbe gänzlich verschwunden seyn, falls er sehr dünn gewesen.

Die Stelle des verschwundenen Arsenfleckes röthet stark und augenblicklich Lackmuspapier und verursacht auf der Zunge einen scharf sauren Geschmack, was von dort erzeugter Arsensäure herrührt. Ich werde kaum zu sagen brauchen, dafs der Antimonfleck noch nicht angegriffen erscheint, während derjenige des Arsens schon vollständig verschwunden ist.

Aus Gründen, die hier nicht näher auseinander gesetzt zu werden brauchen, stehe ich nicht an, das eben erwähnte Verschwinden des Arsenfleckes vorzugsweise der oxydirenden Wirkung des unter elektrischem Einflusse in der atmosphärischen Luft entstehenden Ozones zuzuschreiben, obwohl damit nicht in Abrede gestellt seyn soll, dafs an dieser Oxydationswirkung auch die Spuren von Salpetersäure, welche sich gleichzeitig mit dem Ozon erzeugen, einen kleinen Theil haben mögen.

Schliefslich nur noch eine Bemerkung über das Ozon als Mittel zu dem in der Aufschrift dieser Abhandlung bezeichneten Zwecke. Gäbe es nicht einfachere und schneller zum Ziele führende Mittel, die Arsen- von den Antimonflecken zu unterscheiden, als dasjenige ist, welches uns das Ozon bietet, so würden wir sicherlich vom letzteren Gebrauch machen. Da aber derartige Mittel vorhanden sind, so dürfte man sich kaum des Ozons bedienen, wenigstens nicht allgemein. Wollte man diefs dennoch thun, so müfste Folgendes beachtet werden:

Digitized by Google

1. Selbst die glänzendsten Arsenflecke verschwinden in möglichst stark ozonisirter Luft schon nach wenigen Minuten, während gleich beschaffene Antimonflecke hiezu viele Tage bedürfen.

2. Die Arsenflecke verschwinden unter dem Einflusse des Ozons vollständig, während die des Antimons weifs werden.

3. An die Stelle der verschwundenen Arsenflecke tritt eine farblose Hülle (Arsensäure), welche scharf sauer schmeckt und Lackmuspapier stark und augenblicklich röthet, während an der Stelle der verschwundenen Antimonflecke diese Wirkungen nicht hervorgebracht werden.

Basel im Mai 1848.

V. *Eine Angabe über das freiwillige Erblassen der Manganschrift; von C. F. Schoenbein.*

Die gelbbraune Färbung der Schrift, welche man erhält, wenn mit Mangansulfatlösung beschriebenes Papier der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt wird, ist nach den von mir gemachten Erfahrungen nicht beständig: sie erblafst nach und nach und verschwindet mit der Zeit so vollständig, dafs das beschriebene Papier endlich wieder vollkommen weifs erscheint. Hat man eine derartige Schrift oder Zeichnung nur schwach entwickelt, dadurch nämlich, dafs man ozonisirte Luft nur kurze Zeit auf das beschriebene oder überzeichnete Papier einwirken liefs, doch so, dafs Schrift oder Zeichnung noch bemerklich war, und überläfst man ein solches Papier sich selbst, so sieht man von jenem schon nach wenigen Wochen beinahe nichts mehr. Im September vorigen Jahres überschrieb ich einen Bogen mit der erwähnten Manganlösung und liefs denselben in einer Ozonatmosphäre so lange hängen, bis die Schrift merklich stark hervorgetreten, jedoch mehr gelb als braun war, und

Digitized by Google

nun legte ich den Bogen in meinen Arbeitstisch. Vor wenigen Tagen nahm ich jenen wieder zur Hand und fand ihn so völlig weifs, dafs von der Schrift auch nicht die geringste Spur mehr wahrgenommen werden konnte. Brachte ich den so beschaffenen Bogen in ozonisirte Luft, so kam die frühere Schrift wieder vollkommen zum Vorschein. Manganschrift zu gleicher Zeit gemacht, aber merklich stärker, d. h. bis zur braunen Färbung entwickelt, ist zur Stunde immer noch deutlich, obwohl etwas blasser geworden. Vielleicht werden Jahre vergehen, bis dieselbe vollständig verschwunden ist.

Ueber die nächste Ursache des freiwilligen und langsamen Verschwindens der Manganschrift weifs ich nichts Bestimmtes anzugeben; es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dafs dasselbe auf einer allmäligen Desoxydation des Mangansuperoxydes beruht, welches die färbende Substanz besagter Schrift ausmacht. Mir scheint es wahrscheinlich zu seyn, dafs die Papiermasse nach und nach desoxydirend auf das Superoxyd einwirkt und die auf der Stelle der Manganschrift befindliche und vom angewendeten Sulfat herrührende Schwefelsäure mit dem dort entstandenen Manganoxydul sich wieder zu farblosem Sulfat sich vereiniget. Aus diesem Salz wird bei wiederholter Einwirkung des Ozons abermals Schwefelsäure ausgeschieden unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat, weshalb eben die freiwillig erloschene Manganschrift in ozonisirter Luft wieder zum Vorschein kommt.

Basel den 12. Mai 1848.

VI. *Ueber die Erzeugung des Ozons durch Phosphor in reinem Sauerstoffgas;* *von C. F. Schoenbein.*

Dafs in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit, sollte dasselbe auch noch so reichlich mit Wasserdampf be-

Digitized by Google

laden seyn, der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur kein Ozon erzeugt und unter diesen Umständen kein Sauerstoff verschluckt, also auch keine Phosphorsäure gebildet wird, ist von mir schon vor Jahren ermittelt worden. Ich habe es aber versäumt, einige andere hierher gehörige Thatsachen bekannt zu machen, die nicht ohne Interesse sind und welche beweisen, dafs unter gegebenen Umständen auch der reine feuchte Sauerstoff in Berührung mit Phosphor reichlich Ozon zu erzeugen vermag. Diese Lücke soll jetzt ausgefüllt werden.

Aus den frühern Erfahrungen der Chemiker ist hinreichend bekannt, dafs der Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur nicht leuchtet, diefs aber in dem gleichen Gase thut, falls es bis auf einen gewissen Grad verdünnt ist. Da nun nach meinen vielfachen Beobachtungen das Leuchten oder die langsame Verbrennung des Phosphors mit der Bildung des Ozons so innig verknüpft ist, dafs jene ohne diese nie stattfindet und für mich defshalb auch die beiden unabänderlich sich begleitenden Erscheinungen in dem Verhältnisse von Ursache und Wirkung zu einander stehen, und zwar so, dafs die Ozonbildung der langsamen Verbrennung des Phosphors vorangeht, so mufste ich vermuthen, dafs auch beim Leuchten dieses Körpers in reinem verdünnten Sauerstoff Ozon zum Vorschein komme. Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben eine solche Vermuthung vollkommen bestätiget, wie diefs aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Bringt man in eine, mit reinstem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit gefüllte Flasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, ein Stück Phosphors von reiner Oberfläche in der Weise, dafs dasselbe noch etwa zur Hälfte über das Wasser ragt, hängt man dann einen mit Jodkaliumkleister behafteten oder mit Indigolösung gebläuten Papierstreifen in dem Gefäfse auf und verschliefst man dieses luftdicht, so werden besagte Streifen bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändern, wie lange sie auch in der Flasche

Digitized by Google

Flasche hängen mögen; eben so wenig wird das den Phosphor bespülende Wasser sauer werden oder überhaupt irgend eine der bekannten Ozonwirkungen stattfinden. Stellt man aber besagte Flasche mit etwas gelockertem Stöpsel bei gewöhnlicher Temperatur unter die Glocke einer Luftpumpe und verdünnt man deren Luftgehalt, also auch den in der Flasche enthaltenen Sauerstoff, etwa bis zum Vierfachen, so bemerkt man im Dunkeln, dafs nun der Phosphor anfängt zu leuchten. Ist aber einmal dieses Phänomen eingetreten, so erscheint auch sofort der Jodkaliumkleister stark blau gefärbt, bleicht sich ziemlich rasch das Indigopapier aus, treten überhaupt alle Ozonwirkungen ein und wird namentlich auch das den Phosphor berührende Wasser schnell sauer.

Eine längst bekannte Thatsache ist es ferner, dafs Phosphor in gewöhnlich dichtem Sauerstoffgas leuchtet, wenn dasselbe auch nur schwach erwärmt wird Bei der innigen Verknüpfung, in welche ich das Leuchten des Phosphors mit der Ozonbildung setze, mufste ich vermuthen, dafs unter diesen Umständen ebenfalls Ozon erzeugt werde. Dem ist in der That auch so. Phosphor in eine Flasche gebracht, die mit Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit gefüllt und deren Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dafs aus diesem der Phosphor noch theilweise hervorragt, fängt nach meinen Beobachtungen bei 24° eben zu leuchten an und leuchtet bei 36° schon sehr lebhaft. Befindet sich in einer solchen Flasche ebenfalls ein mit Jodkaliumkleister behafteter Papierstreifen u. s. w., so bleibt derselbe so lange ungefärbt, das Wasser im Gefäfs so lange säurelos, als der Phosphor dunkel bleibt; kaum hat aber das Leuchten dieses Körpers in Folge der Erwärmung begonnen, so fängt auch der Kleister an sich zu bläuen, wird das Wasser sauer und treten alle Ozonwirkungen ein. Bei einer Temperatur von 36° ist die Ozonbildung so reichlich, dafs schon nach wenigen Sekunden der Jodkaliumkleister tief schwarzblau gefärbt erscheint und überhaupt alle Ozonwirkungen äufserst stark ausfallen.

Digitized by Google

Aus den erwähnten Thatsachen erhellt erstens, dafs der Phosphor in gehörig verdünntem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur und in Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit bei etwas erhöhter Temperatur rasch und reichlich Ozon erzeugt, ohne hiezu eines andern Gases zu bedürfen, und zweitens, dafs wie in andern Fällen, so auch in den vorliegenden mit dem Eintritt der Ozonbildung das Leuchten und die Säuerung des Phosphors beginnt.

Die Frage, warum der Sauerstoff bis auf einen gewissen Grad verdünnt seyn mufs, damit in ihm der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Ozon zu erzeugen vermag, und warum gewöhnlich dichter Sauerstoff einer gewissen Erwärmung bedarf, um zur Ozonerzeugung befähigt zu werden, läfst sich aus den vorhin erwähnten Thatsachen allerdings nicht beantworten; es scheinen indessen dieselben der Vermuthung Raum zu geben, als ob die beschriebene Ozonbildung in irgend einem Zusammenhange mit der Verdampfung des Phosphors stehe.

Aus wohl bekannten physikalischen Gründen mufs unter sonst gleichen Umständen die besagte Verdampfung in verdünntem Sauerstoff rascher als im dichtern Gase stattfinden; eben so mufs diese Verdampfung unter sonst gleichen Umständen in gewöhnlich dichtem Sauerstoffgas bei höherer Temperatur rascher erfolgen, als dieſs bei gewöhnlicher Temperatur geschieht. Würde nun von einer gewissen Schnelligkeit der Phosphorverdampfung auf irgend eine Weise die Ozonbildung bedingt werden, so liefse sich begreifen, wie Verdünnung oder Temperaturerhöhung des gewöhnlichen Sauerstoffgases einen bestimmenden Einfluſs auf die Bildung des Ozons auszuüben vermöchte.

Wie kommt es aber, läfst sich fragen, dafs in feuchten Gasgemengen von Sauerstoff und Stickstoff, von Sauerstoff und Wasserstoff, von Sauerstoff und Kohlensäure, alle von gleicher und gewöhnlicher Elasticität genommen, der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur Ozon erzeugt, während kein solches in gleich feuchtem, elastischem und gleich erwärmtem Sauerstoffgase auftritt. Man möchte viel-

Digitized by Google

leicht geneigt seyn anzunehmen, dafs die Verdampfung des Phosphors in allen Gasen von gleicher Elasticität und Temperatur auch mit gleicher Schnelligkeit stattfinde, oder in gleichen Zeiten gleich viel Phosphor verdampfe. Wäre dem so, so dürfte in atmosphärischer Luft z. B. die Verdampfung des Phosphors nicht rascher stattfinden, als in Sauerstoffgas von gleicher Elasticität und Temperatur, und es würde aus der Thatsache, dafs in ersterer der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Ozon erzeugt und leuchtet, diefs aber in Sauerstoffgas nicht thut, die Folgerung gezogen werden müssen, dafs Ozonbildung und eine gewisse Schnelligkeit der Verdampfung des Phosphors in keinem Zusammenhange stehen. Oder sollte die Annahme ungegründet seyn, dafs der Phosphor in verschiedenen, hinsichtlich ihrer Elasticität und Temperatur aber übereinstimmenden, Gasen gleich rasch verdampfe, und verhalten sich vielleicht verschiedenartige Gase gegen Phosphor verschieden, so dafs dieser Körper, unter sonst gleichen Umständen, in dem einen rascher verdunstet, als im andern? Meines Wissens sind über diesen Gegenstand noch keine genauen vergleichenden Versuche angestellt worden und ich selbst habe diefs auch nicht gethan; indessen scheinen folgende Thatsachen eher für als gegen die letzt geäufserte Vermuthung zu sprechen.

Führt man in Flaschen mit reinstem Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäuregas gefüllt, Phosphorstangen von reiner Oberfläche ein und läfst man letztere auch nur kurze Zeit in den besagten Luftarten verweilen, so bemerkt man an ihnen einen starken Phosphorgeruch, was auf mittelbare Weise wenigstens die Anwesenheit von verhältnifsmäfsig viel Phosphordampf anzuzeigen scheint. (Siehe den Aufsatz über den Geruch des Phosphors S. 377.) Sind die erwähnten Flaschen luftdicht verschlossen und die darin enthaltenen Gase völlig sauerstofffrei, so bleiben sie vollkommen durchsichtig und nebelfrei, öffnet man sie aber einen Augenblick, so dafs ein wenig Luft eingeführt wird, oder läfst man einige Blasen Sauerstoffgases in sie treten, so erfüllen sich

Digitized by Google

augenblicklich die Gefäfse mit weifsen dicken Nebeln, und stellt man den Versuch im Dunkeln an, so bemerkt man beim Eintritt der Luft oder des Sauerstoffs in den Flaschen eine leichte gelbe Flamme. Diese weifse Nebel sind wohl nichts anderes als phosphorige Säure, welche sich beim Zusammentreffen des unsichtbaren Phosphordampfes mit Sauerstoff bildet.

Aus der Reichlichkeit der unter den angegebenen Umständen sich bildenden weifsen Nebel läfst sich daher auch auf die Stärke der Beladung einer Luftart mit Phosphordampf ein Schlufs ziehen. Bei der Vergleichung der drei vorhin genannten Gasarten schien es mir, als ob der Wasserstoff, einige Zeit mit Phosphor zusammen gelassen, bei seiner Vermischung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas die weifsen Nebel reichlicher erzeugte, als diefs ein gleiches Volumen Stickgases that, das gleich lange und unter denselben Umständen mit Phosphor in Berührung gestanden hatte. Kohlensaures Gas schien dem Stickgas ebenso nachzustehen, als dieses dem Wasserstoff. Nach dieser rohen Abschätzung zu urtheilen, würde somit der Phosphor im Wasserstoffgas am raschesten, weniger schnell im Stickgas und noch langsamer im Kohlensäuregas verdampfen, obgleich im Ganzen genommen die Phosphorverdampfung in allen drei Gasen rasch stattfindet. Diese gleichen Gase sind es aber auch, welche, in hinreichender Menge mit Sauerstoff vermengt und mit Wasserdampf beladen, die Ozonbildung, das Leuchten und die langsame Verbrennung des Phosphors veranlassen, und es ist eine weitere sehr bemerkenswerthe Thatsache, dafs unter sonst gleichen Umständen, in feuchtem sauerstoffhaltigen Wasserstoff, die Ozonbildung ungleich rascher stattfindet, als in sauerstoffhaltigem Stickgas. Die Ozonerzeugung geht in dem ersterwähnten Gasgemeng schon bei gewöhnlicher Temperatur so rasch vor sich, dafs in Folge der lebhaften Oxydation des Phosphors, bewerkstelligt durch das reichlich um ihn auftretende Ozon, jener Körper in rasche Verbrennung geräth und hiedurch natürlich das Knallgas ebenfalls zur Verbrennung bestimmt

Digitized by Google

wird. Der Versuch, mit sauerstoffhaltigem Wasserstoffgas und Phosphor das Ozon zu erzeugen, ist daher gefährlich und mufs mit geeigneter Vorsicht angestellt werden.

Was das reine Sauerstoffgas von gewöhnlicher Elasticität betrifft, so scheint in demselben der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur um sehr viel langsamer zu verdampfen, als er es in einem der vorhin genannten drei Gase thut; denn läfst man in solchem Sauerstoff unter sonst möglichst gleichen Umständen, gerade so lange als in Wasserstoff, Stickgas und Kohlensäure, Phosphor verweilen, so wird dieser Sauerstoff kaum riechen und mit atmosphärischer Luft vermengt, so gut als keine der erwähnten weifsen Nebel erzeugen. Wenn nun wirklich die erwähnten Thatsachen zu der Annahme berechtigen sollten, dafs in Wasserstoff, Stickgas und Kohlensäuregas von gewöhnlicher Elasticität und Temperatur der Phosphor merklich rascher verdampft, als er diefs in gleich elastischem und gleich erwärtem Sauerstoffgas thut, so würde auch dieser Umstand sehr zu Gunsten der weiter oben geäufserten Ansicht sprechen, gemäfs welcher eine gewisse Schnelligkeit der Verdampfung des Phosphors eine wesentliche Bedingung für die Erzeugung des Ozons wäre, und liefse sich namentlich der Einflufs begreifen, welchen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure auf den Sauerstoff in Bezug auf Ozonerzeugung und das von ihr abhängende Leuchten des Phosphors ausüben. Im reinen Sauerstoffgas von gewöhnlicher Elasticität und Temperatur fände deshalb keine Ozonbildung und somit auch kein Leuchten des Phosphors statt, weil in so beschaffenem Sauerstoff die Verdampfung des Phosphors nicht mit derjenigen Schnelligkeit erfolgte, welche zur Ozonbildung erforderlich wäre; in einem Gemenge des Sauerstoffes mit Stickstoff aber, wie wir es in der atmosphärischen Luft haben, greifen die erwähnten Erscheinungen Platz, nicht weil darin der Sauerstoff verdünnt ist, sondern weil im Stickgas, unter sonst gleichen, namentlich auf Elasticität und Temperatur sich beziehenden Umständen die Verdampfung des Phosphors rascher als im Sauerstoffgas

Digitized by Google

vor sich ginge, weil mit andern Worten das im Sauerstoff anwesende Stickgas durch seine specifische Beschaffenheit (hinsichtlich der Begünstigung der Verdampfung des Phosphors) gerade so wirkt, wie die Verminderung der Elasticität oder die Erhöhung der Temperatur des Sauerstoffgases. Das Gleiche läfst sich vom Wasserstoff und Kohlensäuregas sagen.

Hängt aber eine gewisse Schnelligkeit der Phosphorverdampfung mit der Ozonbildung zusammen, und steht letztere mit der langsamen Verbrennung des Phosphors in einem ursächlichen Zusammenhang, so wird auch begreiflich, wefshalb z. B. unter sonst gleichen Umständen der Phosphor in verdünnter atmosphärischer Luft stärker leuchtet, als in gewöhnlicher, warum unter der Glocke der Luftpumpe der Phosphor zur raschen Verbrennung gebracht werden kann.

Unter diesen Umständen verdampft der Phosphor noch schneller, als er es in gewöhnlicher dichter Luft thut, es erzeugt sich somit auch mehr Ozon und wird in Folge hievon der Phosphor rascher oxydirt, also auch mehr Licht und Wärme entbunden, als diefs in der gewöhnlichen Luft der Fall ist.

Sind die oben gemachten Annahmen gegründet, so mufs nothwendiger Weise eine Verdichtung der atmosphärischen Luft Wirkungen hervorbringen, genau entgegengesetzt denjenigen, die so eben erwähnt worden sind. Eine solche Verdichtung wird die Verdampfung des Phosphors, damit aber die Ozonbildung, verlangsamen und defshalb auch das Leuchten des Phosphors schwächen. Bei hinreichend gesteigerter Verdichtung der Luft wird in ihr die Verdampfung gerade so langsam ausfallen, als in Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit, so langsam nämlich, dafs kein Ozon mehr sich erzeugen und somit auch kein Leuchten des Phosphors mehr stattfinden kann. Der Versuch lehrt, dafs die Verdichtung der Luft in der That die beschriebenen Wirkungen hervorbringt.

Sollte wirklich der Phosphor in verschiedenen Gasen von gleicher Elasticität und Temperatur ungleich schnell

Digitized by Google

verdampfen, so hängt vielleicht dieses Verhalten zusammen mit der Thatsache, dafs verschiedene unter einander communicirende Gase oder Dämpfe mit ungleicher Geschwindigkeit sich gegenseitig durchdringen. Um ein Stück Phosphor, das in Wasserstoffgas liegt, könnte sich zwar in der gleichen Zeit dieselbe Dampfmenge bilden, welche sich um ein Stück Phosphor erzeugt, dafs in Stickgas sich befindet (bei gleicher Elasticität und Temperatur dieser Gase), eine Dampfmenge nämlich entsprechend der obwaltenden Temperatur. Würde aber dieser um den Phosphor gebildete Dampf leichter in das ihn umgebende Wasserstoffgas sich zerstreuen können, als diefs der gleiche Dampf im Stickgas zu thun im Stande ist, so müfste auch die Dichtigkeit der Dampfhülle des im Wasserstoff liegenden Phosphors rascher vermindert werden, als die Dichtigkeit der gleichen Hülle des im Stickgas sich befindenden Phosphors, was, wie man leicht einsieht, zur nothwendigen Folge hätte, dafs die Verdampfung des Phosphors, unter sonst gleichen Umständen, rascher im Wasserstoffe vor sich ginge, als im Stickgas.

Auf die Frage, warum eine gewisse Schnelligkeit der Phosphorverdampfung bedingend für die Ozonbildung sey, vermag ich eben so wenig eine Antwort zu geben, als ich anzugeben weifs, warum ein Gemisch von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoff durch schnelle Ausdehnung entzündet wird. Die Erfahrung lehrt, dafs in manchen Fällen mechanische Umstände auf das chemische Verhalten der Körper einen bedeutenden Einfluſs ausüben, ohne dafs wir bisjetzt auch nur entfernt begreifen, wie diefs geschieht. Warum z. B. die schwächste Erschütterung den Jodstickstoff zersetzt, darüber weifs uns Niemand das Geringste zu sagen. Die Annahme, dafs die kleinsten Theilchen der Materien unter gegebenen Umständen in gewisse Bewegungszustände versetzt würden, welche chemische Veränderungen zur Folge haben, scheint mir noch zu vag und unbestimmt zu seyn, als dafs man viel damit zu erklären vermöchte. Es hiefse deshalb auch die Dunkelheit des vor-

Digitized by Google

liegenden Falles wenig aufhellen, wenn man etwa sagen wollte: beim Uebergang des Phosphors aus dem festen Zustand in den dampfförmigen, gerathen die Theilchen dieses Körpers in eine Bewegung, deren Geschwindigkeit um so gröfser sey, je rascher die Verdampfung vor sich gehe. Es sey nun eine bestimmte Geschwindigkeit der Bewegung der Phosphortheilchen nöthig, um dieselben zu befähigen, den Molecülen von Wasserdampf und Sauerstoffgas, mit welchen jene Theilchen zusammentreffen, einen so starken Stofs zu geben, dafs dieser die letztgenannten Substanzen zur chemischen Verbindung d. h. zur Ozonbildung zu bestimmen vermöge. Es würde eine solche Erklärungsweise auch wohl nicht viel dadurch gewinnen, dafs man die Wirkung der Elektricität auf feuchtes Sauerstoffgas vergliche mit der Wirkung, welche der Phosphor auf wasserdampfhaltigen Sauerstoff hervorbringt, dafs man nämlich sagte: die Elektricität, wie der mit einer gewissen Schnelligkeit verdampfende Phosphor, verursache die Ozonbildung durch einen auf die Theilchen des Wasserdampfes und des Sauerstoffes hervorgebrachten Stofs von einer bestimmten Stärke, insofern nämlich dieser Stofs besagte Sauerstoff- und Wassertheilchen so sehr nähere, dafs sie sich chemisch vereinigen. Ich möchte indessen nicht behaupten, dafs derartige Vorstellungen über den Vorgang der Ozonbildung und anderweitige chemische Processe völlig grundlos und unzulässig seyen, denn möglicher Weise könnten doch mechanische Ursachen der angedeuteten Art obwalten und chemische Wirkungen zur Folge haben.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliefsen, ohne noch einige Thatsachen zu erwähnen, die mit dem bisher behandelten Gegenstand in einigem Zusammenhang stehen dürften. Graham hat zu seiner Zeit gezeigt, dafs manche Gase und Dämpfe, wenn auch nur in kleiner Menge, der atmosphärischen Luft beigefügt, das Leuchten des Phosphors in derselben bei gewöhnlicher Temperatur verhindern, und von mir ist ermittelt worden, dafs die nämlichen Gase und Dämpfe auch der Luft das Vermögen rauben, mit Phos-

Digitized by Google

phor Ozon zu erzeugen. Sollten diese Gase etwa deshalb die Ozonbildung und das davon abhängige Leuchten des Phosphors verhindern, weil sie vielleicht die Verdampfung des letzt genannten Körpers verlangsamen und auf diese eben so wirken, wie diefs die Verdichtung oder die Temperaturverminderung der atmosphärischen Luft thut? Es ist möglich, dafs ein derartiger Einfluſs stattfinde; indessen mufs ich doch auch auf den beachtenswerthen Umstand aufmerksam machen, dafs alle die Gase und Dämpfe, welche die erwähnte Eigenschaft besitzen, chemisch auf das schon gebildete Ozon einwirken. Oelbildendes Gas vereinigt sich mit Ozon zu einer Verbindung, die man Ozonelayl nennen könnte, die Untersalpetersäure zu sogenanntem Salpetersäurehydrat, die schweflige Säure zu Schwefelsäurehydrat. Meine Versuche haben ferner dargethan, dafs die meisten festen, flüssigen und dampfförmigen, organischen Substanzen unter Oxydationserscheinungen das Ozon zerstören. Ob es nun das bezeichnete chemische Verhalten besagter Gase und Dämpfe zum fertig gebildeten Ozon sey, was, wie ich früher zu vermuthen geneigt war, die Bildung dieses Körpers verhindert, oder ein Widerstand, welchen dieselben der Verdampfung des Phosphors entgegensetzen, oder beide Umstände zusammen genommen, darüber läfst sich dermalen noch nichts Sicheres sagen; ich hoffe aber, diese noch dunkle Sache bald auf dem Wege des Versuchs aufklären zu können.

Basel im Julius 1848.

VII. *Hat der Phosphor einen Geruch?* von *C. F. Schoenbein.*

Die Gerüche und Geschmäcke gehören, in physiologischer wie in chemischer Hinsicht, zu den noch am wenigsten untersuchten und begriffenen Erscheinungen. Noch weifs man nicht einmal mit Sicherheit zu sagen, ob ein Körper durchaus im luftigen Zustand sich befinden müsse, um den Ge-

Digitized by Google

ruchssinn zu erregen, oder im flüssigen, um auf die Zunge zu wirken, geschweige, dafs die chemischen Bedingungen für das Hervorrufen der Geruchs- und Geschmacksempfindungen bekannt wären. Thatsache ist, dafs es Körper giebt, welche Luft- oder Dampfform besitzen, ohne zu riechen, und die flüssig sind, ohne zu schmecken, woraus folgt, dafs vom Zusammenhangszustand eines Körpers allein dessen Einwirkung auf Nase und Zunge nicht abhängt und hiezu noch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der mit diesen Sinneswerkzeugen in Berührung gesetzten Materien erforderlich ist. Was die chemische Beschaffenheit der riechenden und schmeckenden Substanzen im Allgemeinen betrifft, so ist es eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, dafs dieselben in der Regel zusammengesetzt sind. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zeigen eine ebenso vollständige Geruch- als Geschmacklosigkeit, auch treffen wir unter den übrigen für einfach geltenden Materien keine an, die merklich röche oder schmeckte. Das Chlor, Brom und Jod scheinen freilich auffallende Ausnahmen von der Regel zu seyn; es ist aber nach meinem Dafürhalten die Einfachheit dieser Körper höchst zweifelhaft und sind dieselben für mich sauerstoffhaltige Materien. Die Vermuthung, dafs vielleicht kein einziger einfacher Stoff, als solcher, Nase und Zunge zu erregen vermöge, und somit alle Geruchs- und Geschmackswirkungen von chemisch zusammengesetzten Substanzen herrühren, scheint mir daher keine gewagte zu seyn. Es ist jedoch meine Absicht nicht, mich hier in allgemeine Betrachtungen über die chemischen Ursachen der Geruchs- und Geschmackserscheinungen einzulassen, ich will mich auf die Beantwortung der Frage beschränken: ob der Phosphor als solcher einen Geruch habe.

Nicht wenige chemische Schriftsteller schreiben diesem Körper einen eigenthümlichen Geruch zu, den sie mit demjenigen des Knoblauchs vergleichen, und halten dafür, dafs derselbe von dem Phosphordampfe herrühre, welcher sich schon bei niedriger Temperatur zu bilden vermag. Andere Chemiker scheinen geneigt zu seyn, dem Phosphor als sol-

Digitized by Google

chem Geruch abzusprechen und diesen von dampfförmiger phosphoriger Säure herzuleiten, welche sich bei Berührung des Phosphors mit atmosphärischer Luft unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen erzeugte.

Bei der so grofsen Aehnlichkeit, welche in chemischer Beziehung zwischen dem Phosphor und Arsen besteht, finde ich es am Orte, zunächst einige Bemerkungen über die Geruchswirkungen des letztgenannten Körpers zu machen. Früher glaubte man, und nicht wenige Chemiker scheinen dieser Ansicht noch heute zu seyn, dafs dem dampfförmigen Arsen der wohlbekannte Knoblauchgeruch zukomme, welcher sich bei der Erhitzung dieses Metalles in atmosphärischer Luft bemerklich macht. Andere Chemiker dagegen versichern, dafs der fragliche Geruch von dem sogenannten Arsensuboxyd herrühre und der Arsendampf, als solcher, nicht rieche. Ob letzterer wirklich geruchlos sey, läfst sich nicht durch unmittelbare Beobachtung ermitteln, da es unmöglich ist, diesen Dampf, frei von atmosphärischer Luft, in die Nase zu bringen. Aus dem Umstande aber, dafs besagter Dampf nur bei einer Temperatur bestehen kann, bei welcher er von dem atmosphärischen Sauerstoff sofort oxydirt wird, folgt, dafs das dampfförmige Arsen während seiner Einführung in die Nase eine Oxydation erleidet. Bekannt ist, dafs beim Zusammentreffen des Arsendampfes mit atmosphärischer Luft die arsenige Säure sich bildet, deren Dampf jedoch, nach dem fast einstimmigen Zeugnifs der Chemiker, völlig geruchlos ist. Der dampfförmigen gewöhnlichen arsenigen Säure kann somit der sogenannte Arsengeruch nicht beigemessen werden. Nun behaupten aber einige Chemiker, dafs bei der Erhitzung des metallischen Arsens in atmosphärischer Luft, neben der arsenigen Säure, auch noch ein Arsensuboxyd gebildet werde und es eben der Dampf dieses vermeintlichen Oxydes sey, welchem der Knoblauchgeruch zukomme. Ich trage grofses Bedenken einer solchen Ansicht beizutreten und zwar aus folgenden Gründen. Einmal ist das Bestehen eines Arsensuboxydes höchst zweifelhaft und kann dasselbe eben so gut ein Ge-

Digitized by Google

meng von arseniger Säure und metallischem Arsen, als ein Suboxyd seyn. Zweitens ist es eine wohl bekannte Thatsache, dafs das fragliche Suboxyd schon bei mäfsiger Erhitzung in arsenige Säure und metallisches Arsen zerfällt und bei keiner Temperatur als Suboxyd verflüchtigt werden kann. Besteht aber kein solches Suboxyd, oder kann die Substanz, welche als solches gilt, nicht ohne Zersetzung verdampft werden, so folgt aus dem Einen wie aus dem Andern, dafs der beim Erhitzen des Arsens in atmosphärischer Luft auftretende Knoblauchgeruch eben so wenig von dampfförmigem Arsensuboxyd, als von gewöhnlicher arseniger Säure herrührt? Welche Materie ist es aber denn, welche diesen Geruch hervorbringt? Ich weifs auf diese Frage keine Antwort zu geben und mufs mich auf die Bemerkung beschränken, dafs nach meinem Dafürhalten die Ursache des sogenannten Arsengeruches noch völlig unbekannt ist, und alles bisher über diesen Gegenstand Gesagte nicht über das Gebiet der Vermuthungen hinausgeht, weshalb auch das in Rede stehende Geruchsphänomen der Gegenstand weiterer Versuche zu werden verdient. Was mich selbst betrifft, so habe ich schon zu wiederholten Malen mit demselben mich beschäftigt, ohne dafs es mir aber bis jetzt gelungen wäre, zu bestimmten Ergebnissen zu gelangen. Für diejenigen, welche sich veranlafst finden sollten, diesem Gegenstand ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, dürfte es vielleicht nicht ohne alles Interesse seyn, eine Vermuthung kennen zu lernen, die mich bei einigen meiner Versuche geleitet hat. Ich hielt es nämlich für möglich, dafs der aus erhitztem Arsen in atmosphärischer Luft sich entwickelnde Geruch von dampfförmiger arseniger Säure herrühre, von einer arsenigen Säure aber, die zu der gewöhnlichen arsenigen Säure in einem Verhältnisse der Isomerie oder Polymerie stehe und rasch aus ihrem eigenthümlichen Zusammensetzungszustand in denjenigen der gewöhnlichen Säure übergehe. Möglicherweise könnten die Dämpfe einer solchen Säure auf die Nase wirken, während die gewöhnliche dampfförmige arsenige Säure diefs nicht thut. Der Beispiele von

Digitized by Google

isomeren oder polymeren Verbindungen, mit verschiedenem Geschmack und Geruch begabt, giebt es nicht wenige, und von der Schnelligkeit, mit der sich die Bestandtheile einer solchen Verbindung umsetzen können, um eine andere procentisch gleich zusammengesetzte zu bilden, legt das Cyansäurehydrat ein sprechendes Zeugnifs ab, welche Substanz sich bekanntlich rasch aus einer stechend riechenden Flüssigkeit in eine geruchlose Masse umwandelt, ohne dafs der Materie etwas gegeben oder genommen würde. Nähme man z. B. an, im Augenblick der Oxydation des Arsendampfes entstände eine Verbindung von $As^2 O^6$, welche in $2 As O^3$ sich umsetzte, so liefse sich begreifen, wie die erste Verbindung riechen könnte, trotz der Geruchlosigkeit der zweiten. Ich darf indessen nicht verschweigen, dafs es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Richtigkeit der geäufserten Vermuthung durch irgend eine bestimmte Thatsache zu beweisen. Wenn ich defshalb auch wenig Werth auf diese Hypothese lege, so dürfte sie doch, in Betracht der Dunkelheit der Sache, um die es sich hier handelt, bei Anstellung weiterer Versuche über die Ursache des Arsengeruches einige Beachtung verdienen.

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, mufs ich noch einiger Thatsachen erwähnen, die hieher gehören und von einigem Interesse zu seyn scheinen. Es ist wohl bekannt, dafs metallisches Arsen schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosphärischer Luft sich langsam oxydirt, ohne dafs aber hiebei in der Dunkelheit irgend eine Lichtentwickelung oder ein Geruch zum Vorschein käme. Selbst bei der Siedhitze des Wassers bleibt das Arsen in der Luft noch dunkel und geruchlos. Läfst man aber die Temperatur des Metalles höher gehen, so tritt ein Erwärmungsgrad ein, bei dem die Oberfläche des Arsens anfängt, im Dunkeln schwach zu leuchten, welche Lichtentwickelung mit dem Zunehmen der Temperatur immer lebhafter wird. Am besten stellt man diesen Versuch in einem kleinen, offenen kurzhalsigen Kolben an, den man über die Flamme der Weingeistlampe hält. Hat das Gefäfs die rechte Tempera-

Digitized by Google

tur erlangt, so wird man bei völliger Dunkelheit nicht nur die Oberfläche des Metalles leuchten sehen, sondern auch in dem gröfseren Theile des Kolbens einen lebhaften Lichtschein bemerken, ganz ähnlich demjenigen, den der Phosphor in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur von sich giebt. (Das Nähere über das Leuchten des Arsens im Dunkeln, sehe man in dem kleinen Aufsatz: „Ueber die langsame Verbrennung des Arsens in atmosphärischer Luft".) So lange das Arsen dunkel blieb, vermochte ich im Kolben keinen Knoblauchgeruch wahrzunehmen, derselbe fing aber an mit dem Beginnen des Leuchtens des Metalles aufzutreten und schien an Stärke zuzunehmen, je lebhafter die Lichtentwickelung im Gefäfse wurde. Aus den eben erwähnten Thatsachen scheint zu erhellen erstens, dafs auch das Arsen gleich dem Phosphor langsam verbrennen kann, und zweitens, dafs beim Arsen, wie beim Phosphor, die Entwickelung des Knoblauchgeruchs (siehe weiter unten) so innig mit der langsamen Verbrennung dieser Stoffe verknüpft ist, dafs die eine nie ohne die andere stattfindet. Schliefslich noch eine hieher gehörige Angabe. Bei meinen Versuchen über das Leuchten des Arsens im Dunkeln, liefs ich ziemlich grofse Stücke dieses Metalles an Drähten aufgehangen, in einem geräumigen Zimmer die langsame Verbrennung erleiden, so dafs die hiebei erzeugten Producte sich frei verbreiten konnten. Versteht sich von selbst, dafs während dieses Vorganges ein starker Knoblauchgeruch entwickelt wurde; es verdient aber ausdrücklich bemerkt zu werden, dafs eine geraume Zeit, nach aufgehobener langsamer Verbrennung des Arsens, der gleiche Geruch im Zimmer wahrgenommen werden konnte. Dieser Umstand spricht, wie mir scheint, ganz entschieden gegen die Annahme, dafs dampfförmiges Arsensuboxyd die Ursache des fraglichen Geruches sey, denn wie sollte sich stundenlang ein solcher Dampf in einem kalten Raume erhalten können?

Kommen wir aber wieder auf den Phosphor zurück. Von diesem Körper wissen wir, dafs er schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume, im Stickgas, Was-

Digitized by Google

serstoffgas, kohlensauren Gas und wahrscheinlich in allen Gas- und Dampfarten, die nicht chemisch auf ihn einwirken, mehr oder weniger rasch verdunstet; wohl bekannt ist aber auch, dafs der in den meisten dieser Gase vorhandene Phosphordampf, beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft, sofort in phosphorige Säure sich verwandelt. Da es nun unter den gewöhnlichen Umständen unmöglich ist, Phosphordampf ohne atmosphärische Luft in die Nase zu führen, so können wir auch aus unmittelbarer Beobachtung eben so wenig etwas über den Geruch dieses Dampfes, als über den des Arsens oder des Stickoxydes sagen. Wie die beiden letztern Substanzen schon in arsenige Säure oder Untersalpetersäure verwandelt sind, bevor sie noch die Nase erreicht haben, so der Phosphordampf in phosphorige Säure. Dieser Säure schreiben in der That auch viele Chemiker einen Geruch zu, ähnlich oder gleich demjenigen, den wir am Phosphor in der atmosphärischen Luft wahrnehmen. Aus der Uebereinstimmung des letztern Geruches mit demjenigen der phosphorigen Säure, aus der Verdampfbarkeit des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur und aus der Unfähigkeit des Phosphordampfs bei gewöhnlicher Temperatur mit atmosphärischer Luft zusammen zu bestehen, ohne sich in phosphorige Säure zu verwandeln, würde nun allerdings folgen, dafs der am Phosphor in atmosphorischer Luft wahrgenommene Geruch nicht dem Dampfe dieses Körpers selbst, sondern der phosphorigen Säure angehöre. Ich kann indessen nicht umhin, bei diesem Anlafs noch auf einen hieher gehörigen und bisher wenig beachteten Umstand aufmerksam zu machen. Stellt man bei gewöhnlicher Temperatur eine feuchte Phosphorstange in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, so füllt sich das Gefäfs rasch mit weifsen Nebeln an, welche für phosphorige Säure angesehen werden und dem Knoblauch ähnlich riechen. Schüttelt man nun diese Dämpfe mit dem in der Flasche vorhandenen Wasser, so verschwinden sie nicht sofort und es dauert längere Zeit, bis das Gefäfs durchsichtig geworden.

Digitized by Google

Sobald die weifsen Nebel vollständig verschwunden sind, wird auch kein Geruch mehr in der Flasche bemerkt. Von der trocknen phosphorigen Säure ist wohl bekannt, dafs sie mit gröfster Begierde Wasser anzieht und daher auch rasch in dieser Flüssigkeit sich löst, damit eine völlig geruchlose Flüssigkeit liefernd. Wie kommt es, mufs man fragen, dafs die erste bei der Erhitzung des Phosphors in stark verdünnter Luft sich bildende phosphorige Säure so rasch in Wasser sich löst, während die gleiche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft erzeugte Säure theilweise, wenigstens längere Zeit, mit Wasser geschüttelt werden kann, ohne von diesem aufgenommen zu werden. Es fragt sich ferner, warum die in Wasser gelöste phosphorige Säure keinen Geruch besitzt, während die besagten weifsen für phosphorige Säure angesehenen Dämpfe, trotz der Anwesenheit vom Wasserdampf in denselben, knoblauchartig riechen.

Sollte etwa die phosphorige Säure, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft erzeugt, im Augenblicke ihrer Bildung eine andere seyn, als die ist, welche sich im Wasser löst, sollte es mit andern Worten zwei isomere phosphorige Säuren geben, von den die eine röche, die andere nicht? Ich weifs auf diese Fragen keine Antwort zu geben; man sieht aber aus voranstehenden Bemerkungen, dafs wie der Geruch des in atmosphärischer Luft erhitzten Arsens, so auch derjenige, welchen der Phosphor in der gleichen Luft von gewöhnlicher Temperatur entwickelt, noch etwas Räthselhaftes für uns hat.

Welcher Materie aber auch der sogenannte Phosphorgeruch zukommen mag: so viel ist gewifs, dafs der Phosphordampf als solcher geruchlos ist, wie mir aus folgenden Thatsachen hervorzugehen scheint. Da es möglich ist diesen Dampf unter Umständen zu versetzen, unter welchen er bei gewöhnlicher Temperatur mit atmosphärischer Luft zusammen bestehen kann, ohne in phosphorige Säure verwandelt zu werden, so vermögen wir denselben auch unoxydirt

Digitized by Google

oxydirt in die Nase zu bringen. Das Mittel den besagten Dampf bei gewöhnlicher Temperatur vor Oxydation zu schützen, besitzen wir in einer Anzahl von Gasen und Dämpfen, namentlich im ölbildenden Gas, dem Aether- und Weingeistdampf. Läfst man in völlig sauerstofffreiem Stick- oder Wasserstoffgas einige Zeit Phosphor verweilen, so dafs dieselben mit dem Maximum von Phosphordampf sich beladen und fügt man so beschaffenen Gasen nur wenig ölbildenden Gases zu, so werden sie zwar einen schwachen Geruch nach letzterer Luftart zeigen, aber auch nicht entfernt knoblauchähnlich riechen. Fügt man atmosphärischer Luft so kleine Mengen ölbildenden Gases zu, dafs sie noch kaum nach letzterem riecht, aber doch das Leuchten des Phosphors im Dunkeln verhindert, so kann man in derselben beliebig lange Phosphor liegen lassen, ohne dafs ihr ursprünglicher Geruch im Mindesten verändert würde. Nach wie vor riecht dieses Luftgemenge schwach nach ölbildendem Gas und nicht entfernt nach Knoblauch. Ebenso entwickelt Phosphor in ätherisirter oder mit Weingeist beladener Luft keinen Knoblauchgeruch. Eine solche Luft behält fortwährend einen reinen Aether- oder Weingeistgeruch. Leicht läfst sich aber in allen diesen Gasgemengen die Anwesenheit merklicher Mengen Phosphordampfes nachweisen; zu diesem Behufe hat man einfach Papierstreifen, mit Kleister behaftet, der durch Jod etwas gebläut worden, in besagte Gase einzuführen, und man wird sehen, dafs dieser Kleister rasch entfärbt wird, was eine Wirkung des vorhandenen Phosphordampfes ist.

Noch verdient in der besprochenen Beziehung die Thatsache der Erwähnung, das Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur so gut als geruchlos ist, den wohl bekannten Geruch aber in gehörig verdünntem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und in gewöhnlich dichtem Sauerstoff bei etwas höherer Temperatur stark entwickelt. Bekannt ist aber auch, dafs der Phosphor in gewöhnlichem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht oxydirt, obwohl ver-

Digitized by Google

dampft, während er in verdünntem Sauerstoff schon in der Kälte, oder in gewöhnlich dichtem Sauerstoff bei 24° die langsame Verbrennung erleidet. Aus den erwähnten Thatsachen bin ich deshalb geneigt den Schlufs zu ziehen, dafs der Phosphordampf als solcher geruchlos sey.

Zum Schlusse und zur Vervollständigung des im Voranstehenden über den Phosphorgeruch Gesagten noch folgende Bemerkung. Meine Untersuchungen haben gezeigt, dafs der Phosphor in atmosphärischer Luft Ozon erzeugt, und zwar um so reichlicher, je feuchter und wärmer diese Luft ist. Vom Ozon wissen wir, dafs es einen eigenthümlichen Geruch besitzt, wesentlich verschieden von demjenigen, welchen man der phosphorigen Säure zuschreibt. Aus diesen Thatsachen folgt daher, dafs der Geruch, den der Phosphor in der atmosphärischen Luft zeigt, ein gemengter ist, d. h. gleichzeitig von Ozon und phosphoriger Säure herrührt, und derjenige des Ozons um so stärker vorwaltet, je höher (innerhalb gewisser Gränzen) die Temperatur und je stärker die Feuchtigkeit der Luft ist, in welcher der Phosphor sich befindet.

Basel im Juli 1848.

VIII. *Zur näheren Kenntnifs des Ozons; von G. Osann.*

1. Es wurde Vitriolöl ohngefähr bis zur Hälfte abdestillirt. Von dem Destillat, so wie von dem in der Retorte Gebliebenen wurden 100 Grm. mit 2 Grm. Wasser vermischt und der Elektrolyse unterworfen. — Das in der Retorte Zurückgebliebene gab Knallgas, welches schwach nach Ozon roch, hingegen gab das Destillat Gas, welches einen stärkeren Geruch nach Ozon hatte.

2. Es wurden 100 Grm. desselben Vitriolöls abgewogen, diese mit kohlensaurem Kalk gefällt, hierauf die Flüs-

Digitized by Google

sigkeit filtrirt und das Filtrat bis auf ein gewisses Volum abgedampft. Ich erhielt eine gelbliche Flüssigkeit. Elektrolysirt liefs sich an dem aufgefangenen Knallgas kein Ozongeruch wahrnehmen. Eben so verhielt sich das Knallgas, welches aus der Auflösung des Gypses in Wasser erhalten wurde.

3. Man hat die Ansicht ausgesprochen, die letzten Atome Sauerstoff in den Hyperoxyden zeigten ein dem Ozon ähnliches Verhalten in Beziehung auf Reaction auf Jodkalium, Guajak u. s. w. — In dieser Beziehung dürfte folgender Versuch nicht ohne Interesse seyn. — Es wurde durch Behandlung von Mennige mittelst Salpetersäure Bleisuperoxyd bereitet. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht und ausgelaugt. Nachdem ein Tropfen der durchlaufenden Flüssigkeit auf dem Spaten verdunstet, keinen Rückstand mehr gab, wurde mit Auslaugen fortgefahren. Von der durchgegangenen Flüssigkeit wurden 50 Grm. abgedampft. Es blieb eine geringe Menge einer grauen Substanz zurück, welche bei fernerem Erhitzen schwarz wurde. Sie schien von organischer Natur und blos dem destillirten Wasser beigemengt zu seyn. Auch brachte Schwefelwasserstoffgas durch das Filtrat geleitet keine Trübung hervor. Es wurde daher von demselben destillirten Wasser 50 Grm. abgewogen und abgedampft, es blieb ebenfalls eine gräuliche Substanz zurück, welche bei weiterem Erhitzen verkohlte. Man wird also annehmen können, dafs das Bleihyperoxyd völlig ausgelaugt worden sey. Es wurden nun von diesem Bleihyperoxyd 0,6623 Grm. abgewogen und in einer Glasröhre über einer Lampe mit gereinigtem Wasserstoffgas behandelt. — Es reducirte sich und es entwickelten sich deutlich bemerkbare Dämpfe von Untersalpetersäure. Das Bleihyperoxyd enthielt also dennoch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs und es entsteht die Frage, ob die beobachtete Reaction des Bleihyperoxyds nicht Folge dieser Oxydationsstufe des Stickstoffs gewesen sey.

4. Folgende Auflösungen in Wasser gaben, elektrolytisch zersetzt, Knallgas, welches keinen Ozongeruch hat:

Digitized by Google

Barytwasser, Kalilauge, Kalkwasser, Talkerde in Wasser gelöst zugleich mit ungelöster gemengt, Gypslösung, Auflösungen von salpetersaurem Kalk und salpetersaurem Baryt, chromsaurem Kali, schwefelsaurem Manganoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinnoxydul (das hierbei erhaltene Knallgas riecht etwas nach Schwefel, zugleich schlägt sich Zinn an der negativen Elektrode nieder), essigsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Quecksilberoxydul. — Dagegen entwickelt sich Ozongeruch bei Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd. Zersetzt man dieses Salz durch den Strom, so scheidet sich an der negativen Elektrode Zink und an der positiven Oxygengas aus, welches stark nach Ozon riecht. Ich fand, dafs bei fortgesetzter Elektrolyse sich auch Gasblasen an der negativen Elektrode entwickelten. Diefs schien mir davon herzurühren, dafs bei einer gewissen Verdünnung der Auflösung auch das Wasser zersetzt wird und sich dann Wasserstoffgas an der negativen Elektrode ausscheidet. Um nun diese Entwicklung von Wasserstoffgas zu vermeiden, wurde schwefelsaures Zinkoxyd in festem Zustand in Ueberschufs zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit stets bei derselben Dichtigkeit erhalten wurde. Meine Absicht wurde hierdurch erreicht, es schied sich Zink an der negativen Elektrode ab und es entwickelte sich Sauerstoffgas mit Ozon an der positiven. — Ich habe mir hiernach einen Apparat eingerichtet, mittelst dessen man zu jeder Zeit ozonisirtes Sauerstoffgas darstellen kann. Er besteht in einem Glas mit weiter Oeffnung, welche mit einem Stöpsel verschlossen ist, in welchem eine gebogene Glasröhre sich befindet. Durch den Stöpsel gehen zwei dicke Platindrähte bis beinahe zu dem Boden des Glases und das Glas ist bis an den Stöpsel mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd angefüllt, der noch Stücke desselben Salzes beigefügt sind. So wie man die beiden Platindrähte, welche über den Stöpsel herausragen, mit einer Säule verbindet, entwickelt sich an der positiven Elektrode ozonisirtes Sauer-

Digitized by Google

stoffgas, an der negativen scheidet sich Zink ab. — Läfst man das ozonisirte Sauerstoffgas durch Kalilauge gehen, so verliert es nichts an seinem Ozongeruch, läfst man es aber durch eine Auflösung von Jodkalium streichen, so verliert es ihn.

3. Es ist bekannt, dafs es Schoenbein gelang durch Phosphor, den man der Einwirkung der Feuchtigkeit und der atmosphärischen Luft aussetzt, Ozon darzustellen. Ich habe in dieser Beziehung einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. — Es wurde ozonisirte Luft dadurch dargestellt, dafs durch Wasserdruck atmosphärische Luft über Phosphorstücke in einer Glasröhre geleitet wurde. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Es roch stark nach Ozon. Zu gleicher Zeit entwickelte sich ein weifser Nebel, welcher durch den Wasserdruck von der Luft von der Oberfläche des Phosphors mit fortgeführt wurde und der Luft beigemengt blieb. Dafs dieser Nebel nicht etwa eine der bekannten Säuren des Phosphors war, ergab sich schon daraus, dafs das Gas über Wasser aufgefangen werden konnte, ohne dafs der Nebel verschwand. — Die ozonisirte Luft wurde durch destillirte Schwefelsäure, gewöhnliche nur durch Kalilauge geleitet. Es verschwand jedoch der Nebel nicht. — Leitet man die ozonisirte Luft durch Jodkaliumlösung, so scheidet sich Jod aus, das Ozon verschwindet, aber die durchströmende Luft ist noch von demselben Nebel begleitet. — Es wurde das Gas durch Chlorwasser hindurchgeleitet, nachdem es vorher durch Jodkaliumlösung gegangen war. Der Nebel wurde nicht absorbirt. Ohne Veränderung zu erleiden, wurde es ferner durch eine Eisenvitriollösung, durch Salpetersäure, salpetersauren Silberoxyd und arsenige Säure geleitet. — Ueber frisch mit Wasserstoffgas reducirtes Kupfer geleitet, brachte es, wenigstens in der Zeit, in welcher die Beobachtung angestellt wurde, keine Veränderung desselben hervor. Wenn man Phosphor in Stücken in einen Glasballon bringt und ihn mit Wasser anfeuchtet, so nimmt die darin enthaltene Luft sehr bald den Geruch von Ozon an. Zugleich erfüllt sich der Bal-

Digitized by Google

lon mit erwähntem Nebel. Nach einigen Tagen bemerkte man deutlich ein Schwinden desselben. Der Phosphor behält hierbei vollkommen seine gelbe Farbe wie seine Durchscheinenheit. Von der weifsen Kruste, mit der sich der Phosphor unter Wasser überzieht, bemerkt man keine Spur. — Anders ist die Wirkung, wenn man atmosphärische Luft durch Wasserdruck über Phosphorstücke in einer Glasröhre hinwegstreichen läfst; die durchströmende Luft nimmt denn die Stücke umgebenden Nebel mit sich und der Phosphor verliert sein gelbes Aussehen. Er wird rothbraun und undurchsichtig, verdunkelt sich immer mehr und wird bei anhaltend fortgesetzter Operation *schwarz*. Man hat also hier ein Mittel, die drei verschiedenen Modificationen des Phosphors, die gelbe, die rothe und die schwarze darzustellen. Ich habe hierbei nicht finden können, dafs in dem Maafse, wo der Phosphor dunkler wird, eine Verminderung des Ozongeruchs eintrete.

7. Streicht man frisch gefälltes Bleioxydhydrat mit einem Pinsel auf Streifen von Papier, und hängt diese in eine Flasche, in welcher durch Phosphor eine Ozonatmosphäre hervorgebracht worden ist, so bemerkt man schon Tages darauf braune Flecken von Hyperoxyd, und in einigen Tagen ist die ganze Oberfläche des aufgetragenen Oxyds braun. Um auch die unteren Theile in diesen Zustand überzuführen, wurde das Oxyd mit einem Spaten abgenommen, mit etwas Wasser angefeuchtet und dann mit einem Pinsel aufgetragen. Diese Operation ward so oft wiederholt, bis die braune Farbe in den oberen und unteren Theilen gleichmäfsig war. Das erhaltene Bleihyperoxyd wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einer Glasröhre in kleinen Portionen mit Wasserstoffgas reducirt. Hierauf wurde Lackmuspapier durch die Röhre geschoben. Es konnte jedoch keine saure Reaction daran wahrgenommen werden.

8. Ich bereitete mir durch Kochen von Bleioxydhydrat in Kalilauge eine Auflösung desselben. Durch diese Auflösung wurde durch Phosphor bereitete ozonhaltige atmo-

Digitized by Google

sphärische Luft hindurchgeleitet. Die atmosphärische Luft, welche durch die Lösung ging, roch nach Ozon und enthielt den erwähnten Nebel. — Nach einiger Zeit des Hindurchströmens wurde die Glasröhre an ihrem Ende, mit welchem sie in die Flüssigkeit tauchte, zuerst gelb und darauf bildete sich in der Auflösung ein gelber Niederschlag, welcher ganz das Aussehen von Chlorplatinkalium hatte. Er wurde auf's Filter genommen und ausgewaschen. Bei dem Trocknen auf dem Filter verlor er seine gelbe Farbe und wurde bräunlich. Es war mir wichtig zu untersuchen, ob auch durch Elektrolyse dargestelltes ozonhaltiges Sauerstoffgas denselben Körper erzeugen könne. Es wurde daher mittelst des eben beschriebenen Apparats ozonisirtes Sauerstoffgas bereitet und durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge geleitet. — Auch hier bildete sich ganz derselbe gelbe Niederschlag. — Es scheint mir dieser Versuch einen nicht zu bezweifelnden Beweis für die Identität des durch Phosphor und durch Elektricität erhaltenen Ozons abzugeben.

Würzburg den 15. August 1848.

(Fortsetzung folgt.)

IX. *Notiz über die Milchsäure des Muskelfleisches; von W. Heintz.*

Liebig [1]) hat aus der Flüssigkeit, welche die Muskeln der Thiere tränkt, eine Säure dargestellt, welche genau die procentische Zusammensetzung der Milchsäure hat, und die auch in ihren Eigenschaften nicht von dieser abzuweichen scheint. Nur in dem Wassergehalt der Salze dieser Säuren hat er einen Unterschied beobachtet; namentlich fand er, dafs das Zinksalz der aus Fleisch dargestellten Säure nur zwei, und das Kalksalz nur vier Atome Wasser enthält,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 326.

Digitized by Google

während die entsprechenden Salze der aus Milch dargestellten Säure drei und fünf Atome Krystallwasser binden.

Liebig stellte die Ansicht auf, dafs die Verschiedenheiten im Wassergehalt dieser Salze wohl nur in der verschiedenen Art ihrer Bildung ihren Grund finden möchte, und dafs dennoch die aus dem Fleisch erhaltene Säure mit der Milchsäure identisch sey. Er war hiezu um so mehr berechtigt, als sowohl die Zusammensetzung, als auch die bis dahin bekannten Eigenschaften der beiden Säuren und selbst ihrer Salze vollständig coincidiren, und die angeführten Verschiedenheiten der Art sind, dafs sie auf einfachere Weise erklärt werden konnten, als durch die Annahme einer isomeren Modification der Milchsäure mit fast vollkommen gleichen Eigenschaften.

Durch eine von Liebig veranlafste Arbeit hat jedoch Engelhardt [1]) nachgewiesen, dafs jene Unterschiede im Wassergehalt der Salze dieser Säuren wirklich constant sind, und dafs ihre Salze durch verschiedene Löslichkeit in Wasser und Alkohol sich wesentlich unterscheiden, dafs sie also nicht als identisch betrachtet werden dürfen. Er stellt die Meinung auf, dafs der Grund der verschiedenen Eigenschaften dieser Säuren darin begründet seyn möchte, dafs die aus dem Fleisch erhaltene eine einbasische Säure sey, während die zweibasische Natur der aus Zucker dargestellten Milchsäure nach einer früheren Arbeit von ihm und Maddrell [2]) unzweifelhaft ist. Mangel an Material hat ihn jedoch verhindert diese Vermuthung zur Gewifsheit zu erheben.

Bei Durchlesung der Arbeit von Engelhardt schien mir jedoch die von ihm aufgestellte Ansicht nicht die allein denkbare zu seyn, sondern ich hielt es für möglich, dafs die Säure aus dem Muskelfleisch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser weniger enthalten möchte, als die Milchsäure, dafs aber aus den bisher untersuchten Salzen, bei der zum Trocknen angewendeten Temperatur, nur so viel Wasser ausgetrieben werden könnte, dafs in

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 359.
2) Ebend. Bd. 63. S. 83.

Digitized by Google

dem Salze auf sechs Atome Kohlenstoff statt vier oder drei, fünf Atome Wasserstoff zurückblieben.

Um diese Ansicht zu begründen oder zu widerlegen, habe ich einige Versuche gemacht, welche ich im Folgenden der Oeffentlichkeit übergeben will. Leider war die Menge des mir aus einer früheren Arbeit zu Gebote stehenden Materials zu gering, um dieselbe weiter ausdehnen zu können.

Zunächst mufste ich mich überzeugen, dafs auch die Säure, welche ich zu meinen Versuchen benutzen konnte und die aus Pferdefleisch dargestellt war, sich durch jene Verschiedenheiten von der Milchsäure unterscheide. Ich wählte zu den Versuchen das Zinksalz, welches durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Zinkoxyd, und allmäliges Verdunsten dargestellt worden war.

0,648 Grm. desselben verloren bei 100° C. sehr langsam das Krystallwasser, zwischen 100° und 120° C. jedoch schneller, ohne sich zu zersetzen. Der Rückstand wog 0,5635 Grm. Es waren also 0,0845 Grm. oder 13,04 pCt. Wasser ausgetrieben worden. Ein Wassergehalt von zwei Atomen würde einen Verlust von 12,90 pCt. erfordern.

0,425 Grm. des so getrockneten Salzes im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,4588 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,142 Grm. Zinkoxyd. Dieſs entspricht folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	29,44	29,63	6 C
Wasserstoff	4,24	4,11	5 H
Sauerstoff	32,91	32,93	5 O
Zinkoxyd	33,41	33,33	Żn.
	100		

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird daher durch die Formel $C^6 H^5 O^5 \dot{Z}n + 2\dot{H}$ ausgedrückt.

1,2383 Grm. gleichfalls aus der Lösung durch allmäliges Verdunsten angeschossenes aus Milch dargestelltes milchsaures Zinkoxyd verloren dagegen bei 110° — 120° C. ge-

Digitized by Google

trocknet 0,2257 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 18,22 pCt. Die Rechnung verlangt für drei Atome Wasser 18,18 pCt.

0,6853 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,7438 Grm. Kohlensäure und 0,2585 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,2285 Grm. Zinkoxyd zurück. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	29,61	29,63	6 C
Wasserstoff	4,19	4,11	5 H
Sauerstoff	32,86	32,93	5 O
Zinkoxyd	33,34	33,33	Żn.
	100	100	

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C^6 H^5 O^5 \dot{Z}n + 3\dot{H}$.

Diese Versuche weisen nicht nur die Identität der Säure, welche Liebig und Engelhardt zu ihren Versuchen anwendeten, mit der meinigen nach, sondern sie bestätigen auch ihre Verschiedenheit von der Milchsäure.

Um nun zu untersuchen, ob aus anderen Salzen dieser Säuren, als dem Zink- und dem Kalksalz, welche bisher allein genauer studirt sind, so viel Wasser ausgetrieben werden könne, dafs darin nach dem Trocknen auf sechs Atome Kohlenstoff weniger als fünf Atome Wasserstoff zurückbleiben, habe ich diejenigen Verbindungen dargestellt und analysirt, welche gewöhnlich am leichtesten wasserfrei erhalten werden können, das Blei- und das Silbersalz.

Ersteres wurde erhalten, indem die freie Säure mit überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt, und allmälig abgedampft wurde. Hiebei trübte sie sich ein wenig, weshalb ich sie zur Trockne abdampfte und den Rückstand von Neuem in Wasser auflöste. Es blieb ein grauweifses Pulver ungelöst, welches jedoch weder Kohlensäure noch organische Substanz in bedeutender Menge enthielt, also wesentlich aus Bleioxyd bestand. Die nochmals zur Trockne gebrachte Auflösung zeigte keine Spur von Krystallisationsfähigkeit, sondern trocknete zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse ein,

Digitized by Google

welche anhaltend bei 120° C. erhitzt, nach dem Erkalten rissig und hart wurde, während sie bei erneutem Erhitzen wieder in eine Masse zusammenfloſs:

Die Analyse des so erhaltenen Salzes ergab folgende Zahlen:

0,661 Grm. lieferten 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0925 Grm. Blei und 0,2895 Grm. Bleioxyd zurück. Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	18,15	18,69
Wasserstoff	2,62	2,60
Sauerstoff	20,36	20,77
Bleioxyd	58,87	57,94
	100	100

Aus diesen Resultaten geht hervor, daſs durch das nochmalige Auflösen der zur Trockne gebrachten Verbindung es mir nicht gelungen war, alles überschüssige Bleioxyd zu entfernen, daſs aber auch in diesem Salze die Atomanzahl des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sich wie 6 : 5 verhält. Nimmt man an, daſs in dem analysirten Salze noch zwei Proc. Bleioxyd enthalten waren, und rechnet man diese ab, so erhält man folgenden procentischen Gehalt des Bleisalzes:

Kohlenstoff	18,52	18,69	6 C
Wasserstoff	2,67	2,60	5 H
Sauerstoff	20,78	20,77	5 O
Bleioxyd	58,03	57,94	Ṗb.
	100	100	

Mit dem Reste der Säure stellte ich das Silbersalz auf folgende Weise dar: die freie Säure wurde mit heiſsem Wasser verdünnt, und mit noch feuchtem Silberoxyd, welches durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit kaustischem Kali und sorgfältiges Auswaschen erhalten worden war, im Ueberschuſs versetzt. Die klare Lösung wurde an einem dunklen Orte filtrirt, und unter die Glocke

Digitized by Google

der Luftpumpe über Schwefelsäure möglichst schnell verdunstet, während zugleich das Licht sorgfältig abgehalten wurde. Das Salz efflorescirte, aber erst nachdem das Wasser fast vollständig entfernt war, schied es sich krystallinisch aus; es ist also in Wasser leicht löslich. Leider stand mir von dieser Verbindung nur so wenig zu Gebote, dafs ich nicht wagte, sie an der Luft einzutrocknen, um seinen Gehalt an Krystallwasser zu bestimmen. Ich fürchtete, dafs bei der Länge der Zeit, welche dazu erforderlich wäre, eine Zersetzung desselben eintreten könnte, welche die Elementaranalyse, auf die es mir namentlich ankam, nutzlos machen würde. In der That schwärzt sich die Verbindung, welche schön weifs ist, wenn sie sorgfältig gegen das Licht geschützt wird, auch am blofsen Tageslichte sehr leicht.

In warmem Alkohol ist dieses Salz auflöslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung fast vollständig wieder aus; es verhält sich also gegen dieses Lösungsmittel ganz ähnlich, wie das Silbersalz der aus Milch oder Rohrzucker dargestellten Milchsäure. Nach Engelhardt's und Maddrell's Angabe sondert sich jedoch dieses beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Form eines *krystallinischen* Magma's aus. Ich konnte dagegen in dem aus gleicher Lösung sich aussondernden Silbersalz der Säure aus dem Muskelfleisch keine Spur von Krystallisation entdecken. Es schied sich daraus als eine durchscheinende gelatinöse Masse ab, selbst wenn zu seiner Auflösung eine grofse Quantität Alkohol angewendet worden war. Auch nach 24 Stunden konnten unter dem Mikroskop in derselben nur kleine amorphe Körnchen, aber durchaus keine Krystalle entdeckt werden.

Wenn das Salz bis 100° C. erhitzt wird, so ballt es zusammen ohne grade zu schmelzen, und färbt sich dann leicht dunkel. Auch bei 80° C. färbt es sich etwas gelblich, ohne sich jedoch wesentlich zu zersetzen, wie diefs die folgende Analyse nachweist. Unter der Luftpumpe gelang es mir nicht das Salz vollständig vom Wasser zu befreien. Als es nachher bei 80° C. getrocknet wurde, verlor es noch

Digitized by Google

fast 1,5 pCt. an Gewicht. In dieser Beziehung verhält sich dieses Salz also wie das entsprechende der Milchsäure.

0,6177 Grm. der bei 80° C. getrockneten Verbindung lieferten 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,3375 Grm. Silber zurück. Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	18,26	18,28	6 C
Wasserstoff	2,59	2,54	5 H
Sauerstoff	20,46	20,31	5 O
Silberoxyd	58,69	58,87	Ag.
	100	100	

Auch in diesem Salze sind also auf 6 Atome Kohlenstoff 5 Atome Wasserstoff enthalten, und es ist daher die Vermuthung, welche ich zu Anfang dieser Notiz aufgestellt habe, dafs nämlich der Unterschied dieser Säure von der Milchsäure in einem verschiedenen Wassergehalt liegen möchte, durch diese Versuche nicht bestätigt, sondern vielmehr widerlegt worden, und es gewinnt daher Engelhardt's Annahme, wonach der Grund dieses Unterschiedes in der ein- und zweibasischen Natur dieser Säuren gesucht wird, bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Leider bin auch ich, wegen Mangel an Material, für jetzt aufser Stande diese Annahme zur Gewifsheit zu erheben.

Jedenfalls folgt aber aus meinen Versuchen, dafs diese beiden Säuren als isomerische Verbindungen betrachtet werden müssen. Man kann daher die im Muskelfleisch enthaltene mit dem Namen *Paramilchsäure* bezeichnen.

Digitized by Google

X. *Ueber die Zusammensetzung des Hisingerits; von C. Rammelsberg.*

Es ist bekannt, dafs die Zusammensetzung dieses Eisensilikats bisher insofern nicht genau bekannt war, als man die relativen Mengen beider Oxyde des Eisens, welche darin enthalten sind, nicht bestimmt hatte. Hisinger analysirte die Abänderung von Riddarhyttan in Westmanland, und nahm für dieselbe den Ausdruck $(\dot{Fe}\,\ddot{Si} + \ddot{Fe}\,\ddot{Si}) + 6\dot{H}$ an, während v. Kobell darin nur $4\dot{H}$ setzte. Der Hisingerit von der Gillinge Grube, Svärta Kirchspiel in Södermanland, wurde schon vor langer Zeit von Berzelius untersucht, der aber, wie es scheint, das Resultat für nicht hinreichend brauchbar zur Construction einer Formel hielt. Später erhielten wir von der Varietät von Bodenmais zwei Analysen, von Hisinger und v. Kobell, welcher Letztere den Schlufs zog, dafs diese Substanz $(\dot{Fe}^3\,\ddot{Si}^2 + 3\ddot{Fe}\,\ddot{Si}) + 15\dot{H}$ sey, weshalb er sie als *Thraulit* von dem schwedischen Fossil trennte, obwohl Berzelius die Gründe dazu für nicht ausreichend erklärte. Endlich erhielten wir durch v. Kobell eine direkte Bestimmung des Eisenoxyduls in dem bairischen Mineral; es fanden sich nur 5,7 pCt., wovon noch ein Theil auf Rechnung von beigemengtem Magnetkies kam. Hiernach glaubte von Kobell sich berechtigt, annehmen zu dürfen, der Thraulith enthalte wesentlich nur Eisenoxyd, und sey $\ddot{Fe}\,\ddot{Si} + 3\dot{H}$; der schwedische Hisingerit sey aber vielleicht eben auch nichts Anderes.

Man sieht also, dafs zur Lösung dieser Frage der Hisingerit von neuem untersucht werden mufste, wozu ich Gelegenheit fand, da einige Stücke von beiden Lokalitäten mir zur Zeit meines Aufenthalts in Stockholm von dortigen Freunden überlassen worden waren.

Digitized by Google

A. Hisingerit von Riddarhyttan.

Schwarze derbe Masse, zum Theil zerklüftet und mit braunem Ocker bedeckt. Mit Schwefelkies ganz und gar durchwachsen.

Vor dem Löthrohr schmilzt er (wahrscheinlich in Folge des Schwefelgehalts) zu einer schwarzen magnetischen Schlacke.

a) Um die Menge des beigemischten Schwefelkieses zu bestimmen, wurden 0,891 mittelst Königswasser oxydirt. Sie gaben 0,01 Schwefel und 0,82 schwefels. Baryt = 0,1129, zusammen also 0,1229 Schwefel oder 13,8 pCt. Die Kieselsäure betrug 0,212 = 23,79 pCt.

b) 1,176 Grm. wurden mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht. Es lösten sich 0,235 auf, entsprechend 0,297275 Eisenoxyd = 25,28 pCt.

c) 1,722 Grm. gaben, auf gewöhnliche Art untersucht, 0,414 Kieselsäure, 0,967 Eisenoxyd, 0,057 kohlensauren Kalk, 0,016 phosphorsaure Talkerde, und 0,04 Kupferoxyd.

Aus *a* und *c* folgt mithin für 100 Theile:

Kieselsäure	24,04	23,79
Eisen	39,30	= 56,15 Eisenoxyd
Kalkerde	1,86	
Talkerde	0,33	
Kupfer	1,85	
Schwefel	13,80	
Sauerstoff, Wasser	18,82	
	100.	

1,85 Cu = 2,32 $\dot{C}u$ = 0,47 S.

13,80 — 0,47 = 13,33 S = 24,99 $\ddot{F}e$ = 11,66 Fe.

Es bleiben also, da 11,66 Fe = 16,66 $\ddot{F}e$ sind, 56,15 — 16,66 = 39,45 $\dddot{F}e$ für das Silikat.

Nun beträgt nach der Bestimmung in *b* der Oxydgehalt 25,28 pCt., und da 39,45 — 25,28 = 14,17 $\ddot{F}e$ = 12,79 $\dot{F}e$ sind, so müssen die 72,69 Theile des Silikats enthalten:

Digitized by Google

		oder 100	Thle.	Sauerstoff.
Kieselsäure	24,04	33,07		17,18
Eisenoxyd	25,28	34,78		10,43
Eisenoxydul	12,79	17,59	3,90	
Kalkerde	1,86	2,56	0,73	4,81
Talkerde	0,33	0,46	0,18	
Wasser	8,39	11,54		10,26
	72,69	100.		

Da 2,56 $\dot{Ca}$ = 3,28 $\dot{Fe}$, und 0,46 $\dot{Mg}$ = 0,82 $\dot{Fe}$ sind, so würde das reine Eisensilikat bestehen aus:

Kieselsäure	32,71
Eisenoxyd	34,41
Eisenoxydul	21,46
Wasser	11,42
	100.

Da die Sauerstoffmengen von $\dot{Fe}$, $\ddot{Fe}$, $\ddot{Si}$ und $\dot{H}$ sich augenscheinlich = 1 : 2 : 3 : 2 verhalten, so mufs die Formel

$$(\dot{Fe}^3\,\ddot{Si} + 2\,\ddot{Fe}\,\ddot{Si}) + 6\,\dot{H}$$

seyn, welche folgende Zusammensetzung fordert:

Kieselsäure	30,06
Eisenoxyd	34,76
Eisenoxydul	23,46
Wasser	11,72
	100.

Diese einfache Zusammensetzung weicht allerdings sehr von Hisingers Analyse ab, wonach das Mineral 36,3 Kieselsäure, 44,39 Eisenoxydoxydul, 20,7 Wasser enthalten sollte.

B. Hisingerit von der Gillinge Grube.

Von ähnlicher Beschaffenheit wie A., nur ohne den braunen Anflug und eingesprengten Schwefelkies.

Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, jedoch bedeckt sich die Oberfläche mit Blasen. In der äufseren Flamme wird er in Folge von Oxydation braun.

a)

Digitized by Google

a) 1,305 Grm. wurden mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer behandelt; es hatten sich 0,097 von letzterem aufgelöst, = 0,1229 Eisenoxyd.

b) 0,572 mit derselben Säure zersetzt, gaben 0,184 Kieselsäure, 0,227 Eisenoxyd, 0,056 kohlensauren Kalk und 0,067 phosphorsaure Talkerde.

Hiernach enthalten 100 Theile:

			Sauerstoff:
Kieselsäure	32,18		16,72
Eisenoxyd	30,10		9,03
Eisenoxydul	8,63	1,91	
Kalkerde	5,50	1,56	5,13
Talkerde	4,22	1,66	
Wasser	19,37		17,22
	100.		

Da das Aequivalent für die $\dot{C}a$ 7,04 $\dot{F}e$, und für die Talkerde 7,56 desselben sind, so würde das reine Eisensilikat bestehen aus:

Kieselsäure	30,68
Eisenoxyd	28,70
Eisenoxydul	22,15
Wasser	18,47
	100.

und da die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$, $\ddot{\dot{F}}e$, $\ddot{S}i$ und $\dot{H}$ hier = 1 : 2 : 3 : 3 sind, so ist die Formel

$$(\dot{F}e^3\,\ddot{S}i + 2\ddot{\dot{F}}e\,\ddot{S}i) + 9\dot{H},$$

berechnet zu:

Kieselsäure	28,40
Eisenoxyd	32,83
Eisenoxydul	22,16
Wasser	16,61
	100.

Der Hisingerit von der Gillinge Grube enthält dadurch anderthalb Mal so viel Wasser als der von Riddarhyttan.

Digitized by Google

Berzelius giebt nun freilich ganz andere Werthe, nämlich 27,5 Kieselsäure, 51,5 Eisenoxyd, 5,5 Thonerde, 0,77 Manganoxyd, 11,75 Wasser, = 97,02 *und kein Eisenoxydul;* doch hat er, wie schon bemerkt, auf diese Analyse niemals einigen Werth gelegt. Bemerken mufs ich aber, dafs in dem von mir untersuchten Mineral 68,7 pCt. eines glimmartigen oder chloritischen grünen Minerals in Form feiner Blättchen enthalten waren, die von der Säure nicht angegriffen wurden, und bei der Mittheilung des Resultats schon in Abzug gebracht sind.

Da ich den Hisingerit von Bodenmais oder v. Kobell's Thraulit nicht untersucht habe, so kann ich nicht beurtheilen, ob derselbe wirklich nur Eisenoxydsilikat enthält. v. Kobell hat zwar nur 5,7 pCt. Oxydul darin gefunden, allein es wäre möglich, dafs die von ihm angewandte Methode zu einem Irrthum verleitet hätte. Ich habe nämlich gefunden, dafs, wenn man ein Eisenoxydoxydulsilikat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze, ohne die Kieselsäure abzufiltriren, mit kohlensaurem Baryt fällt, in der Flüssigkeit fast kein Eisenoxydul zurückbleibt, indem es in Form von Silikat sich niederzuschlagen scheint.

Dem Hisingerit am nächsten steht unstreitig der *Cronstedtit,* welcher nach Steinmann's und v. Kobell's Untersuchung die Formel $\dot{Fe}^3\,\ddot{Si} + \dot{Fe}\,\dot{H}^3$ erhalten kat, worin ein Theil Fe durch Mn und Mg ersetzt ist. Das mehrerwähnte Sauerstoffverhältnifs ist hier = 8,6 : 10,6 : 11,66 : 9,51, wahrscheinlich in Folge eines Ueberschusses an Kieselsäure, denn die Analyse giebt $3\frac{1}{2}$ pCt. zuviel.

Der von mir untersuchte *Thuringit* Breithaupt's ist ein wasserhaltiger reiner Eisenlievrit $(3\dot{Fe}^3\,\ddot{Si} + \dot{Fe}^2\,\ddot{Si}) + 9\dot{H}$, und enthält bei gleicher Menge Eisenoxyd und Wasser 3mal soviel Eisenoxydul und $\frac{4}{3}$mal so viel Kieselsäure als der Hisingerit von der Gillinge Grube.

Digitized by Google

XI. *Nachträgliche Bemerkungen über das specifische Gewicht des pulverförmigen Platins; von Gustav Rose*[1]).

Bei meinen Untersuchungen über das specifische Gewicht der pulverförmigen Körper hatte ich auch das specifische Gewicht des pulverförmigen Platins zu bestimmen versucht, und dasselbe = 26,1418 bei 15,7° C. Temperatur gefunden. Da diese Zahl das specifische Gewicht des Platins in gröfseren Rücken mehr übersteigt, als bei den übrigen Metallen, die ich in dieser Rücksicht untersucht hatte, der Fall ist, so war es schon damals, als ich diese Versuche anstellte, mein Wunsch, die Versuche mit dem Platin zu wiederholen, doch fehlte es mir damals dazu an Material. Ich habe diefs im vergangenen Winter nachzuholen angefangen, und wenngleich die Versuche in diesem Sommer nicht weiter geführt werden konnten, so ziehe ich doch vor, diejenigen die ich angestellt habe, einstweilen bekannt zu machen, da ich jetzt sobald nicht dazu gelangen möchte sie zu beenden, und da sie, wenn auch ein untereinander sehr abweichendes Resultat, doch stets eine niedrigere Zahl geliefert haben, als bei dem früheren Versuche.

Der von mir angewandte Platinmohr war nach verschiedenen Methoden bereitet worden.

Bei dem Versuche 1 und 2 dadurch, dafs eine Auflösung von Platin in Königswasser mit weinsaurem Kali versetzt und erhitzt wurde.

Beim V. 3 durch Fällung einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser vermittelst Zink.

Beim V. 4 durch Fällung einer Auflösung von Platinchlorür in Wasser vermittelst Kali und Alkohol.

1) Mit Bezug auf meine Abhandlung: Ueber die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Vertheilung wägt; diese Annalen Bd. 73, S. 1.

Digitized by Google

Aufserdem wurde noch das specifische Gewicht bestimmt:

5. Von Platinschwamm, der durch schwaches Erhitzen von Platinsalmiak und durch Aussüfsen der erhitzten Masse erhalten war, so wie auch

6. von Iridiumschwarz, das aus einer Auflösung von platinhaltigem Iridiumsalmiak, den ich schon vor längerer Zeit von Hrn. Sobolewsky in Petersburg erhalten hatte, über dessen sonstige Beschaffenheit ich aber sonst keine Versuche angestellt habe, durch Reduction mit Zink dargestellt war.

Die Probe zu den Versuchen 1 und 2 war, wie die, welche zu dem früheren Versuche gedient hatte, in dem Laboratorium von Hrn. Mitscherlich dargestellt, und mir von demselben gefälligst mitgetheilt, die übrigen waren sämmtlich in dem Laboratorium meines Bruders bereitet.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

№	Absolutes Gewicht in Grammen	Gewichtsverlust im Wasser	Temp. des Wassers in 100th. Scala	Spec. Gew. bei der beobachteten Temp.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1	3,1010	0,1479	12,8°	20,967	20,9815
2	3,2319	0,1557	11,8	20,757	20,7737
3	4,7585	0,2081	5,8	22,865	22,8926
4	4,3852	0,1992	10,5	22,014	22,0345
5	4,6421	0,2793	11,4	16,620	16,6340
6	10,3337	0,5559	8,8	18,589	18,6088

Der durch Fällung einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid mittelst Zink dargestellte Platinmohr war besonders fein, und ich beobachtete bei ihm eine schnell vorübergehende Feuererscheinung, als er, nachdem er im Wasser gewogen und im Luftbade getrocknet war, geglüht wurde. Die Feuererscheinung ist ähnlich der, welche man beim Glühen des auf nassem Wege bereiteten Chromoxyduls und Eisenoxyds erhält.

Nicht weniger fein als der genannte ist auch der durch Fällung von Platinsalmiak mittelst Zink dargestellte Platinmohr. Ich habe auch von diesem das specifische Gewicht zu bestimmen versucht. Als ich aber hierbei den in dem

Digitized by Google

Tiegel befindlichen Mohr in Wasser gehängt hatte, um sein Gewicht unter Wasser zu bestimmen, bemerkte ich, dafs sich beständig aus ihm, wenn auch nur sehr langsam, Luftblasen entwickelten, die sich zum Theil an den Rand oder den Henkel des Tiegels festsetzten. Ob diese Luftblasen sich auch schon früher in dem mit Wasser gefüllten Glase, worin der Platinmohr enthalten war, wie ihn mein Bruder mir übergab, entwickelt hatten, habe ich nicht bemerkt, ist aber wohl wahrscheinlich. Ich suchte die Luftblasen von dem Rande und Henkel des Tiegels mit einem Pinsel zu entfernen; sowie ich aber eine solche abgestofsen hatte, bildete sich bald darauf stets wieder eine neue. Ich liefs deshalb den Tiegel mit dem Mohr einen Tag in dem Wasser hängen, als ich jedoch den folgenden Tag hinzukam, sah ich nicht allein eine Menge Blasen an dem Henkel und dem Haare, woran derselbe aufgehängt war, sitzen, sondern diese hatten auch ganze Streifen von Platinmohr mit in die Höhe gerissen, die nun wie ein Schleier von dem Henkel und dem Haare herunterhingen. Ich nahm nun den Tiegel aus dem Wasser, und liefs ihn eine Zeit lang in heifsem Wasser hängen, wobei sich noch viel Luftblasen entwickelten, liefs dann das Ganze erkalten, und bestimmte nun das specifische Gewicht. Ich fand es aber jetzt nur 14,8911 bei 13,4° C. Ich habe den Versuch nicht wiederholt, und wage daher auch nicht anzugeben, worin die Ursache dieses so aufserordentlich niedrigen specifischen Gewichtes liege.

Ich benutze diese Gelegenheit, um hierbei einen Fehler zu berichtigen, der in der früheren Abhandlung (diese Ann. Bd. 73. S. 1) bei der Reduction des specifischen Gewichtes auf die Temperatur von 14° R. gemacht ist, und ich will zu dem Ende die sämmtlichen Resultate der Wägungen mit den berichtigten Reductionen hersetzen. Dieselben geschahen hierbei mit Hülfe der neuen Tabellen über das specifische Gewicht des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen, wie sie Hällström in diesen Annalen Bd. 34, S. 247 geliefert hat.

Digitized by Google

I Specifisches Gewicht des Goldes und Silbers in gröfseren Stücken.

1. Gold.

A. Aeltere Versuche.

a) Für sich geschmolzenes Gold.

№	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
1.	19,3230	4 Wägungen
2.	19,3371	8 „
3.	19,3252	3 „
4.	19,3316	5 „

b) Unter einer Decke von kohlensaurem Natron geschmolzenes Gold.

№	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
5.	19,3334	1 Wägung
6.	19,3206	3 Wägungen

c) Unter einer Decke von Borax geschmolzenes Gold.

№	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
7.	19,3420	1 Wägung
8.	19,3260	4 Wägungen

Der Versuch 5 war bei einer Temperatur des Wassers von 10,9° R. gemacht, und gab hierbei das specifische Gewicht 19,322; der Versuch 7 bei 10,7° R. und gab das specifische Gew. 19,330. Die übrigen Versuche waren sämmtlich nach den älteren Hällström'schen Tabellen und früher richtig auf die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des Wassers reducirt, und sind mittelst der neueren auf die Temperatur 17,5 C. oder 14° R. gebracht. Durch die Benutzung der älteren und neueren Tabellen entsteht hier allerdings eine kleine Unrichtigkeit, die aber zu unbedeutend ist, um hier in Anschlag gebracht werden zu können. Ich erhielt aber bei den Versuchen 1, 2, 3, 4, 6, 8 für die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit 4,1 C. nach den älte-

Digitized by Google

ren Tabellen die Zahlen 19,2991; 19,3131; 19,3013; 19,3076; 19,2967; 19,3021.

B. Neuere Versuche.

	Specifisches Gewicht		
	bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
Gold, welches im Thontiegel mit Borax und Salpeter geschmolzen war	19,283	11,8° C.	19,2985
Dasselbe, nachdem es auf der Münze zusammengepreſst war	19,324	16,2	19,3282
Dasselbe von Neuem im Graphittiegel geschmolzen	19,296	15,6	19,3022
Dasselbe wiederum auf der Münze zusammengepreſst	19,332	16,3	19,3369
Gold, unter einer Decke von Chlornatrium geschmolzen	19,284	13,0	19,2969
Dasselbe auf der Münze zusammengepreſst	19,304	15,8	19,3094
Dasselbe von Neuem im Graphittiegel geschmolzen	19,300	16,0	19,3048
Dasselbe wiederum auf der Münze zusammengepreſst	19,3103	17,0	19,3120
Gold, mit Oxalsäure reducirt, und im Graphittiegel geschmolzen	19,308	13,8	19,3189
Dasselbe auf der Münze zusammengepreſst	19,334	17,3	19,3347

2. Silber.

A. Aeltere Versuche.

№	Spec. Gew. auf 14° R. reducirt	Mittel von
1.	10,5287	13 Wägungen
2.	10,5237	4 „
3.	10,5283	8 „

Die specifischen Gewichte waren, wie bei dem Golde, schon früher mittelst der älteren Hällström'schen Tabellen auf die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des Wassers gebracht, und dann mittelst der neuen auf 17,5 C. reducirt. Ich fand aber die spec. Gew. bei der ersteren Temperatur bei 1 = 10,5157, bei 2 = 10,5107, bei 3 = 5152.

Digitized by Google

B. Neuere Versuche.

	Specifisches Gewicht bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
Silber, im Thontiegel unter einer Decke von Chlornatrium geschmolzen	10,5094	14,6° C.	10,5142
Dasselbe, auf der Münze zusammengepreſst	10,5613	20,2	10,5537

II. Specifisches Gewicht des Goldes, Silbers und Platins im pulverförmigen Zustande.

1. Gold.

a) Mit Eisenvitriol gefällt.

aa) Im Platintiegel gewogen.

№	Specifisches Gewicht bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
1. a.	19,7578	14,8° C.	19,7663
b.	19,7576	12,6	19,7702
2.	19,8260	13,5	19,8380
3.	20,7000	13,4	20,7128
4.	19,7536	13,9	19,7645
5.	19,6124	16,6	19,6154
6. a.	19,5492	15,0	19,5571
b.	19,5501	17,5	19,5501
7.	19,5677	18,2	19,5653

bb) Im Glaskolben gewogen.

8.	20,2617	18,0	20,2599

b) Mit Oxalsäure gefälltes Gold.

Im Platintiegel gewogen.

9.	19,4863	15,0	19,4941

Digitized by Google

2. Silber.

№	Specifisches Gewicht bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
1.	10,5532	14,3° C.	10,5585
2.	10,6192	14,1	10,6247

3. Platin.

1.	26,1488	15,7	26,1565

III. Specifisches Gewicht des schwefelsauren Baryts.

1. Gröfsere Krystalle.

№	Fundort.	Specifisches Gewicht bei der beobachteten Temperatur des Wassers von		auf die Temp. d. Wassers v. 14° R. reducirt
1.	Silbach in Westphalen	4,4864	19,0° C.	4,4852
2.	Ein anderer Krystall daher . . .	4,4863	16,3	4,4872
3.	Przibram in Böhmen	4,4861	20,0	4,4840
4.	Champeix in der Auvergne . . .	4,4808	16,0	4,4819
5.	Mehrere Bruchstücke daher . . .	4,4791	18,6	4,4782
6.	Das gröfste derselben	4,4791	19,6	4,4773
7.	Dufton in Cumberland	4,4785	16,2	4,4794

2. Chemischer Niederschlag.

1.	Fällung einer Auflösung von Chlorbarium durch Schwefelsäure . .	4,5229	14,0	4,5253
2.	Eine eben solche Fällung	4,5312	22,0	4,5271

3. Zerriebene Krystalle.

1.	Von Champeix in der Auvergne .	4,4825	20	4,4804
2.	Von Dufton in Cumberland . . .	4,4799	18	4,4794

Digitized by Google

XII. *Ueber das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde; von Friedrich Kefsler.*

Vermischt man die in der Wärme gesättigten Auflösungen von gleichen Aequivalenten weinsauren Kali-Antimonoxyds und salpetersauren Strontians, so erhält man die dem Brechweinstein analog zusammengesetzte Strontianverbindung in Form eines krystallinischen Niederschlages, der mit der Flüssigkeit eine breiartige Masse bildet. Von der anhängenden Lauge befreit man diesen Niederschlag durch Waschen mit heifsem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist. Um dieses Salz in gröfseren Krystallen zu erhalten, trägt man es in eine kalte Auflösung von salpetersaurem Strontian, worin es sich leichter und schneller als in kaltem Wasser auflöst, und erhitzt diese Auflösung dann allmählig bis 100°, wobei sich das weinsaure Strontian-Antimonoxyd an den Wänden des Gefäfses in kleinen Prismen ausscheidet. Eine mit dem Salze angestellte Analyse gab folgende Resultate:

0,9940 Grm. wurden in Wasser gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und 0,5178 Grm. Schwefelantimon erhalten. Nachdem das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen wieder ausgetrieben und die Flüssigkeit filtrirt war, wurden durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak 0,2160 Grm. kohlensaurer Strontian niedergeschlagen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand mit Hülfe von etwas Ammoniak in wenig Wasser gelöst, Essigsäure im Ueberschufs und das vierfache Volum absoluten Alkohols zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das vollständig abgesetzte zweifach weinsaure Ammoniak auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Seine Menge betrug 0,4932 Grm.

Da das zweifach weinsaure Ammoniak nach der Formel

Digitized by Google

NH^4O, $HO + C^8H^4O^{10}$ zusammengesetzt ist, so ist die Zusammensetzung des Strontiansalzes:

	Gefunden:	Atom:	Berechnet:
SrO	15,26	1	15,43
SbO^3	45,25	1	45,40
$C^8H^4O^{10}$	39,22	1	39,17
	99,73		100,00

In höherer Temperatur verändert sich die Weinsäure in diesem Salze nicht so leicht wie in dem entsprechenden Kali- oder Barytsalze. 1,6546 Grm. hatten nach sechsstündigem Erhitzen bei 210° nur 0,0040 Grm., also nicht ganz $\frac{1}{4}$ Proc. an Gewicht verloren.

Der Umstand, dafs dieses Salz in einer Auflösung von salpetersaurem Strontian sich leichter als in reinem Wasser löst, beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes, das leicht in schönen und grofsen Krystallen erhalten werden kann, wenn man eine Auflösung von 1 Theil salpetersaurem Strontian in 2 Theilen Wasser, bei einer Wärme von 30 bis 35°, längere Zeit mit einem Ueberschufs des weinsauren Strontian-Antimonoxyds (das so fein als möglich zerrieben seyn mufs) digerirt und dann die Lösung bei etwa 20° der freiwilligen Verdunstung überläfst.

Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser auf, ihre gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen das weinsaure Strontian-Antimonoxyd in deutlichen Krystallen aus, die sich in der überstehenden Flüssigkeit, auch nach sehr langer Zeit in der Kälte nicht vollständig wieder auflösen, sondern erst, wenn ein Ueberschufs von salpetersaurem Strontian hinzugesetzt wird.

Legt man einen Krystall in kalte concentrirte Schwefelsäure, so wird er gar nicht verändert. In der Wärme wird er mit Geräusch aufgelöst, und bei fortgesetztem Erhitzen entwickeln sich, ohne dafs die Auflösung gefärbt wird, aus derselben erst Kohlenoxydgas, dann Stickstoffoxydgas, zuletzt, indem die Flüssigkeit allmählig eine braune Färbung annimmt, schweflige Säure.

Digitized by Google

Die Krystalle, für sich über der Lampe erhitzt, verlieren erst Wasser, dann verglimmen sie plötzlich, ohne schwarz zu werden, zu einer porösen Masse, die im Inneren noch eine Zeitlang fortglüht.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das vorhergehende analysirt.

I. 1,6566 Grm. gaben mir
0,5370 Grm. Schwefelantimon,
0,4510 „ kohlensauren Strontian,
0,5014 „ zweifach weinsaures Ammoniak.

II. 1,8434 Grm., bei 200° erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahmen, verloren im Ganzen 0,3397 Grm.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	Gefunden:		Berechnet: nach der Formel	nach der Formel
	I.	II.	$\dot{Sr}\ddot{Sb}\bar{T}, \dot{Sr}\ddot{N} + 11\dot{H}$.	$\dot{Sr}\ddot{Sb}\bar{T}, \dot{Sr}\ddot{N} + 12\dot{H}$.
SrO	19,13		19,19	18,87
SbO^3	28,02		28,23	27,77
$C^8H^4O^{10}$	23,92		24,35	23,96
NO^5			9,96	9,80
HO		18,43	18,27	19,60
			100,00	100,00.

Obgleich die erste Formel besser mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt, halte ich doch die letzte, wegen der geraden Anzahl von Wasseratomen, für die richtige, und es läfst sich dann der zu niedrig gefundene Wassergehalt vielleicht dadurch erklären, dafs die Krystalle sehr leicht etwas verwittern, während man sie von der schwerflüssigen Mutterlauge befreit.

Dieses Salz ist das einzige bis jetzt bekannte Beispiel einer chemischen Verbindung zwischen einem einfachen und einem Doppelsalze.

Digitized by Google

XIII. *Ueber die verschiedene Zunahme der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstofsung bei zunehmender Kraft des Elektromagneten; von Plücker.*

(Note zu den Abhandlungen Bd. 72, V., Bd. 73., XVII., Bd. 74., I. §. 4.)

1. Eins der überraschendsten Resultate, zu denen ich in meinen magnetischen Experimental-Untersuchungen gekommen bin, ist unstreitig dasjenige, wonach, bei zunehmender Kraft des Elektromagneten — insbesondere auch durch gröfsere Annäherung an die Pole desselben — die diamagnetische Erregung in viel rascherem Verhältnisse zunimmt als die magnetische. Dieses Resultat durch neue Versuche aufser allem Zweifel zu setzen, ist die Absicht dieser kurzen Note.

Auf diesen Gegenstand wurde meine Aufmerksamkeit zuerst gerichtet durch die Beobachtung, dafs ein Stückchen Baumrinde, ein Stückchen Kohle und überhaupt jeder aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen in solchem Verhältnisse gemischte Körper, dafs weder Magnetismus noch Diamagnetismus stark vorherrscht — zwischen den beiden Polen schwingend aufgehängt, sich bei gröfserer Polnähe *diamagnetisch*, bei geringerer *magnetisch* verhält. Später zeigte sich, dafs dieselbe Umkehrung von Diamagnetismus in Magnetismus erfolgt, wenn wir, ohne dafs die Entfernung der Pole sich ändert, den Elektromagnetismus ein Mal durch eine geringere, das andere Mal durch eine gröfsere Anzahl von Trögen erregen. Durch eine Modification dieses Versuches ergiebt sich eine *neue Bestätigung* unseres Gesetzes. Wenn man nämlich den Polen des Elektromagneten eine etwas gröfsere Entfernung giebt, und das Kohlenstückchen so lang nimmt, dafs es eben noch zwischen denselben frei schwingen kann, so ändert sich, während es schwingt, namhaft seine Entfernung von den Po-

Digitized by Google

len: es kann also, bei Anwendung einer gehörigen Stromstärke, weder in der axialen, noch in der äquatorialen Lage zur Ruhe kommen, sondern es mufs eine *ganz bestimmte Mittellage* annehmen. Wirklich stellte sich ein Stückchen Kohle 27^{mm} lang und 6^{mm} dick, bei Anwendung von einem Troge entschieden magnetisch, bei Anwendung von sieben Trögen sehr entschieden diamagnetisch, während es, bei Anwendung von drei Trögen, um eine solche *feste* Gleichgewichtslage seine Schwingungen machte und in derselben zur Ruhe kam, die mit der axialen Lage einen Winkel von ungefähr 40° bildete.

2. Wer sich mit den Untersuchungen über das magnetische und diamagnetische Verhalten zusammengesetzter Körper, namentlich vegetabilischer und animalischer Substanzen, beschäftigt, findet häufig, dafs der aufgehängte Körper entschieden eine schiefe, weder axiale noch aequatoriale, Lage annimmt: der letzte Versuch führt dieses bisher nicht erklärte Factum auf die Grunderscheinungen, wie sie Hr. Faraday entdeckt hat, zurück, indem er zugleich die Mischung magnetischer und diamagnetischer Substanzen in dem schwingenden Körper nachweiset und anzeigt, dafs wir durch Schwächung oder Verstärkung des Stromes den Körper entschiedener in die magnetische oder diamagnetische Lage bringen können.

3. Die in dem Vorstehenden beschriebenen Erscheinungen treten so stark hervor, dafs ich nicht daran zweifeln konnte, dafs das fragliche Gesetz sich auch unmittelbar durch die Wage werde nachweisen lassen. Hiernach habe ich in §. 4. meiner Abhandlung über magnetische und diamagnetische Intensitäts-Bestimmung im 74. Bande Versuche mitgetheilt, die aber nur dann Beweiskraft haben, wenn wir bei Anstellung derselben gewisse Gränzen nicht überschreiten. Wenn wir nämlich an einem Arme einer Wage, dicht über den genäherten Polen, ein mit Quecksilber gefülltes Uhrglas aufhängen und äquilibriren, es dann, nach Erregung des Stromes, angezogen wird, und nach Auflegung eines Uebergewichtes von den Ankern losreifst, aber in

Digitized by Google

der geringen Entfernung von 1^{mm} in stabiler Gleichgewichts-Lage festgehalten wird, und erst beim Oeffnen der Kette, in Folge des Uebergewichtes, von den Polen fortgeht: so ist diese Erscheinung unwiderruflich eine Folge davon, dafs die Abstofsung der diamagnetischen Bestandtheile des mit Quecksilber gefüllten Uhrglases mit der Entfernung rascher abnimmt, als die Anziehung der magnetischen Bestandtheile desselben. Diefs war der Versuch, den ich zuerst zur weiteren Prüfung des Gesetzes anstellte.

4. Die beschriebene Erscheinung findet fortwährend statt, wie sehr wir auch, durch Wahl anderer Substanzen, die magnetische Anziehung verstärken mögen, nur dafs dann die Gleichgewichtslage in einer gröfsern Entfernung von den Polen eintritt, wobei der lange und keinesweges leichte Balken meiner Wage, in Folge des gröfsern Uebergewichtes, eine schiefere Lage annimmt. Hier mufs ich mich indefs einer Uebereilung anklagen, indem ich keine Unterscheidung zwischen den Versuchen mit stark magnetischen und schwach magnetischen Mischungen machte, einer Uebereilung, die ich um so weniger beschönigen kann, als ich der paradoxen Resultate, die die gleiche Deutung *aller* gab, mir recht wohl bewufst war. Indem wir nämlich ein Uebergewicht auflegen, das die Wage aus der horizontalen Lage herausbringt, kommt dadurch, in demselben Sinne wirkend als die diamagnetische Abstofsung, das Bestreben der Wage hinzu, in die schiefe Gleichgewichts-Lage zu kommen. Während diefs Bestreben in dem ersten Versuche gegen die magnetischen und diamagnetischen Kräfte vernachlässigt werden kann, bedingt es, bei Anwendung von stärker magnetischen Substanzen, die sogar nichts Diamagnetisches zu enthalten brauchen, und bei der entsprechenden gröfsern Entfernung von den Polen, *ausschliefslich* die beobachtete Erscheinung. Es braucht nur, indem die Wage aus der schiefen Gleichgewichts-Lage durch die magnetische Anziehung den Polen genähert wird, diese Anziehung durch die gröfsere Annäherung weniger zu wachsen, als das Bestreben der Wage in die schiefe Gleichgewichtslage zurück-

Digitized by Google

zukehren. Immerhin aber möchte noch, bei ein und derselben Reihe von Versuchen, die falsche Deutung einiger derselben auf die Deutung der andern einen Schein von Unsicherheit werfen und diese sogar auch dann noch verdächtigen, wenn wir zur Anstellung derselben uns einer *kleinen* und empfindlichen Wage bedienten. Darum habe ich in den folgenden Nummern, die bestimmt sind die 52. und 55. Nummern der zuletzt angeführten Abhandlung zu ersetzen, die frühern Versuche so abgeändert, dafs das fragliche Gesetz über die verschiedene Ab- und Zunahme von Magnetismus und Diamagnetismus unzweifelhaft und in der augenfälligsten Weise daraus folgt.

5. Ich hing wiederum ein Uhrglas, in welches ich ein abgerundetes Stück Wismuth legte, in gewohnter Weise über die genäherten Pole an den einen Arm meiner grofsen Wage, und brachte diese dann durch Tariren in die horizontale Gleichgewichtslage. Es war zugleich eine Vorrichtung angebracht, um durch Heben und Senken der Wage, ohne das obige Gleichgewicht zu stören, das Uhrglas in eine beliebige Entfernung über den Polen zu bringen. Nachdem diese bestimmt worden war, wurde der Elektromagnetismus nach einander durch eine verschiedene Anzahl von Grove'schen Trögen hervorgerufen. Dann mufste sich Magnetismus und Diamagnetismus bezüglich durch die Anziehung und Abstofsung des Uhrglases offenbaren. Die Gröfse dieser Anziehung und Abstofsung, durch die Hebung und Senkung des Uhrglases gemessen, ist in der nachfolgenden Versuchsreihe zur Schätzung der überwiegenden magnetischen Kraft angegeben [1]).

I. Bei

1) Es handelt sich hierbei nicht um quantitative Maafsbestimmungen, sondern nur um qualitative Versuche. Wäre ersteres der Fall, so könnten wir die Gewichte im Voraus bestimmen, die, bei der gegebenen Belastung, einen gegebenen Ausschlag der Wage — oder, was dasselbe ist, einer gegebenen Senkung oder Hebung des Uhrglases — entsprechen, und müfsten dann, indem wir diese Gewichte als das Maafs der magnetischen Anziehung oder diamagnetischen Abstofsung betrachten, als entsprechende Entfernung diejenige nehmen, bei welcher das Uhrglas ins

Digitized by Google

I. Bei Berührung der Anker durch das Uhrglas.

Anzahl der Tröge:	8	Abstofsung:	$5^{mm},0$
„ „ „	2	„	0 ,5 (kaum)
„ „ „	1	keine merkliche Wirkung.	

II. Bei einer Hebung des Uhrglases von $1^{mm},5$.

Anzahl der Tröge:	8	Abstofsung:	$3^{mm},5$
„ „ „	4	„	2 ,25
„ „ „	3	„	1 ,5
„ „ „	2	„	0 ,5
„ „ „	1	Anziehung:	1 ,0

III. Bei einer Hebung des Uhrglases von $3^{mm},5$.

Anzahl der Tröge:	8	Abstofsung:	$1^{mm},0$
„ „ „	4	Anziehung:	1 ,0
„ „ „	1	„	3 ,0

IV. Bei einer Hebung des Uhrglases von $5^{mm},5$.

Anzahl der Tröge:	8	Anziehung:	$3^{mm},0$
„ „ „	1	„	3 ,25.

V. Bei einer Hebung des Uhrglases von $8^{mm},5$.

Anzahl der Tröge:	8	Anziehung:	$5^{mm},0$
„ „ „	1	„	ebenso:

Wir ersehen, um nur ein paar Momente aus der vorstehenden Beobachtungs-Reihe hervorzuheben, wie bei derselben Aufhängung des Uhrglases mit dem darin liegenden Wismuthstücke, die ganze Masse bei einer Erhebung von $3^{mm},5$ über den Polen, je nachdem wir den Strom durch *acht* oder durch *vier* Tröge erregen, mit ungefähr gleicher Kraft ein Mal *diamagnetisch abgestofsen* und das andere Mal *magnetisch angezogen* wird; dafs ferner die magnetische Kraft bedeutend *zunimmt*, wenn wir den Elektromagneten dadurch *schwächen*, dafs wir statt der *vier* Tröge nur *einen einzi-*

Gleichgewicht kommt. Bei der fraglichen Schätzung ist hierbei Rücksicht zu nehmen; in der obigen Versuchsreihe sind die Kräfte keineswegs den Ausschlägen proportional.

Ein zweites Mittel die Anziehung und Abstofsung bei verschiedener Kraft und bei verschiedenen Entfernungen zu messen, wäre die Bestimmung der Gewichte, bei welcher das Uhrglas — oder statt desselben jeder andere Körper — in der von mir angewandten Weise abgezogen wird.

Digitized by Google

gen Trog anwenden. Eben so deutlich tritt hervor, wie die, einer Schwächung der Kraft des Elektromagneten entsprechende, gröfsere Entfernung von den Polen desselben, die gleiche Wirkung hervorbringt. Ist bei einer gegebenen Stromstärke magnetische Anziehung vorhanden, so erhalten wir die gröfste Wirkung *nicht* in der gröfsten Nähe der Pole; im Gegentheile diese gröfste Wirkung findet in einer namhaften Entfernung von den Polen statt; sie nimmt mit einer Annäherung an denselben, wenn der Elektromagnet stark genug ist, bis zum Verschwinden ab und dann zeigt sich, bei fortwährender Annäherung, diamagnetische Abstofsung, die, bis zur Berührung der Pole, stetig zunimmt. Bei Anwendung von *acht* Trögen liegt der Indifferenzpunkt in einer Entfernung von den Polen, die ungefähr 4^{mm} beträgt, bei blofs *vier* Trögen den Polen um 1^{mm} bis 2^{mm} näher. Das Maximum der magnetischen Wirkung scheint beidemal, wenigstens bei acht Trögen, in einer Entfernung von 8^{mm} noch nicht erreicht.

6. Bei Anstellung der Versuche der vorigen Nummer begegnen wir, in constanter Weise, der Beobachtung, dafs selbst in dem Falle entschiedener diamagnetischer Wirkung, im Momente des Schliefsens nicht Abstofsung, sondern vielmehr sehr merkliche Anziehung stattfindet, und diese erst nach einiger Zeit in Abstofsung sich verwandelt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dafs, nachdem die Kette geschlossen ist, die Kraft des Magneten nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit, ihre ganze Stärke erhält [1]). Die fragliche Beobachtung ist also eine *neue Bestätigung* unseres Gesetzes.

1) Diese bekannte Thatsache wird, was schon Hr. Faraday bemerkt hat, sehr schön sichtbar gemacht in der Drehung der Polarisations-Ebene durch den Elektromagneten, die nach Schliefsung der Kette noch einige Zeit hindurch zunimmt. Wir können sie auch für den Tastsinn bemerklich machen, wenn wir auf die beiden Polflächen Halbanker aufsetzen und dieselben so annähern, dafs sie durch Erregung des Elektromagnetismus zusammenschlagen würden, aber, um dieses zu verhindern, eine Korkscheibe dazwischen bringen. Berühren wir dann, während des Schliefsens, die beiden Halbanker mit einer Fingerspitze, so

Digitized by Google

7. Dieses Gesetz, dafs nämlich die magnetische Anziehung mit der Entfernung langsamer abnimmt, als die diamagnetische Abstofsung, erklärt vollständig alle in dieser Note erwähnten Erscheinungen, als deren allgemeinen Ausdruck wir dasselbe ansehen können. Wollte man gegen diese Auffassung einen Einwurf daraus entnehmen, dafs ich überall nur magnetische und diamagnetische Substanzen *zusammen* anwende, so müfste man die beobachteten Erscheinungen einer gegenseitigen Einwirkung der beiderartigen Substanzen zuschreiben. Aber das diamagnetische Wismuth berührt in den Versuchen der 5. Nummer in wenigen Punkten blofs das magnetische (freilich auch diamagnetische Substanzen enthaltende) Uhrglas und wie wäre da an eine Einwirkung zu denken. Directe Abwägungen, in so weit sie blofs das Gesetz bestätigen sollen, sind leicht anzustellen. Handelt es sich aber um vollständige Versuche, so ist vorher vor Allem die Frage zu beantworten, ob *rein chemische Verbindnngen*, im Gegensatze von Lösungen magnetischer Salze im Wasser, von Legirungen magnetischer und diamagnetischer Metalle, von vegetabilischen und animalischen Substanzen die Eisen aufgenommen haben — sich auch entweder *rein magnetisch* oder *rein diamagnetisch* verhalten. Es scheint mir dieses sehr wahrscheinlich und dann hätten wir, in vielen Fällen ein neues Kriterium für eine chemische Verbindung. Ich werde hierauf später zurückkommen.

Bonn den 1. October 1848.

fühlen wir deutlich, wie der Kork allmälig immer mehr zusammengedrückt wird.

Digitized by Google

XIV. *Ueber die magnetische Circularpolarisation; von Hrn. A. Bertin.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIII. p.* 5. — Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit findet sich schon in diesen Annalen Bd. 74. S. 143.)

Seit ihrer Entdeckung durch Hrn. Faraday ist die magnetische Circularpolarisation der Gegenstand mehrer wichtigen Arbeiten gewesen, aber dennoch giebt es einige Bedingungen des Phänomens zu erörtern, einige Folgerungen zu bestätigen, einige dunkle Punkte aufzuklären. Dieses habe ich zu thun gesucht, unterstützt durch das Wohlwollen der HH. Pouillet und E. Becquerel, welche die Güte hatten die Apparate, der sie sich bei ihren Untersuchungen über diesen Gegenstand bedienten, zu meiner Verfügung zu stellen.

Die Anstellungsweise dieser Versuche ist zu bekannt, als dafs ich sie zu beschreiben brauchte; ich bemerke nur, dafs alle in dieser Abhandlung angegebenen Zahlen die *volle Drehung* vorstellen, welche die Polarisations-Ebene durch die Richtungsänderung des Stroms erleidet. Diese volle Drehung habe ich immer gemessen, weil sie sich im Versuche unmittelbar darbietet, weil sie, als einem intensiveren Phänomen angehörig, mit gröfserer Genauigkeit mefsbar ist, und endlich weil sie unabhängig ist, von der stets sehr unsicheren Bestimmung des Nullpunkts, d. h. derjenigen Lage des Zerlegers, bei welcher das Licht vor dem Durchgang des Stroms ausgelöscht ist.

Wie man sieht entspringt die Messung der Drehung aus der Bestimmung zweier Polarisationsebenen, oder, wenn man will, zweier Uebergangsfarben; da jede Beobachtung einem Fehler von $\frac{1}{4}$ Grad ausgesetzt ist, so mufs man die Möglichkeit eines Fehlers von $\frac{1}{2}$ Grad in der Drehung einräumen, welche überdiefs dem Einflusse kleiner Unregelmäfsigkeiten im Durchgang des Stroms durch den Commu-

Digitized by Google

tator unterworfen ist. Die Schwankungen, welche der Strom an sich während der Dauer einer Versuchsreihe unterliegt, können andrerseits recht bedeutende Unterschiede hervorbringen, und um sich gegen sie zu schützen, mufs man nur solche Drehungen vergleichen, die in kurzen Zwischenzeiten, gleichsam unmittelbar hintereinander, beobachtet worden sind.

Man hat gesagt, es sey für den Erfolg dieser Versuche unerläfslich, dafs die Gläser nicht gehärtet (*trempés*) seyen; allein glücklicherweise ist dem nicht so, sonst würden diese Untersuchungen unmöglich seyn, weil die meisten Gläser gehärtet sind oder es bald werden. Wenn ein solches Glas in zweckmäfsiger Lage zwischen zwei Nicol'sche Prismen gebracht wird, so sieht man in demselben eine oder mehre schwarze Linien, welche als Visirzeichen dienen. Blickt man auf eine dieser Linien, welche man fast immer in dem Sehfelde isoliren kann, so sieht man sie beim Durchgang des Stroms verschwinden und bei Drehung des Zerlegers wieder erscheinen, ganz so wie das schwarze Bild der nicht gehärteten Gläser. Im weifsen Lichte erleidet sie dieselben Farbenveränderungen wie dieses, und es ist immer leicht das Azimut zu bestimmen, bei welchem sie die Uebergangsfarbe darbietet. Zwar ist es, wegen der Drehung der Polarisationsebene, nicht mehr der nämliche schwarze Strich, welcher wieder erscheint, sondern ein anderer, etwas verschiedener. Allein die Drehung wird hiedurch nicht abgeändert, denn ich habe mich versichert, dafs sie unabhängig ist von dem schwarzen Strich, auf welchem man visirt.

Die glücklichste Abänderung, welche man mit dem ursprünglichen Apparat des Hrn. Faraday vorgenommen hat, besteht darin, den Lichtstrahl nicht blofs dicht bei der Polarlinie, sondern in dieser gehen zu lassen, indem man einen in dieser Richtung durchbohrten Elektromagneten anwendet. Diese Bedingung wird bei dem Elektromagnet des Hrn. E. Becquerel mittelst durchbohrter Ansätze erfüllt, die man auf die beiden Pole legt [1]), und ihnen mufs man

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XVII. p.* 437

Digitized by Google

gröfstentheils die Stärke dieses Apparates zuschreiben. Die folgende Tafel hinterläfst in dieser Beziehung keinen Zweifel:

Drehungen, beobachtet mit dem Elektromagnet des Hrn. Becquerel.

Substanz und Dicke.		Mit Ansätzen.	Ohne Ansätze.
Sehr dichtes Flintglas	55mm,1	21° 0′	4° 30′
Faraday's Glas	48 ,3	25 6	6 30
Faraday's Glas	18 ,3	18 20	2 30
Destillirtes Wasser	130 ,0	5 30	3 0
Destillirtes Wasser	30 ,0	3 50	0 0

Noch besser findet sich dieselbe Bedingung bei den Apparaten von Ruhmkorff erfüllt [1]), wo die Eisenkerne selbst längs ihrer Axe durchbohrt sind. Die *école normale* besitzt einen solchen Apparat von 54 Kilogrm., welcher eben so kräftig wie der des Hrn. Becquerel ist, obwohl letzterer das Dreifache wiegt.

Bei gleicher Form des Elektromagnets hängt der erzeugte Effect von der Masse ab. So liefert ein fünf Mal kleinerer Apparat, unter denselben Umständen, zwei Mal schwächere Drehungen als der vorhergehende.

Die Dimensionen des Drahts haben auch einen gewissen Einfluſs. Im allgemeinen muſs der Draht dick seyn. Bei den Ruhmkorff'schen Apparaten hat er 2mm,5 Durchmesser und bei dem Elektromagnet des Hrn. Becquerel erhält man das Maximum der Wirkung, wenn man den Querschnitt des Leitdrahts verdoppelt. Was die Masse des angewandten Drahts betrifft, so umwickelten jetzt die Mechaniker den Eisenkern gewöhnlich mit einer Drahtmasse von gleichem Radius mit diesem, so daſs der äuſsere Durchmesser der Rolle doppelt so groſs ist, als der des innern Kerns.

Endlich hängt die Intensität des Phänomens auch von dem Strom ab, oder vielmehr von den Dimensionen des Elektromagnets und der Stärke der ihn anregenden Batterie; so daſs ein sehr kräftiger Apparat sehr schwach er-

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XVIII. p.* 318.

Digitized by Google

scheinen kann, wenn er nicht durch eine Batterie von hinreichender Kraft in Thätigkeit gesetzt wird. Bei einem selben Apparat wächst die Intensität der Effecte mit der Stärke des Stroms, und letztere wächst wiederum mit der Zahl der Plattenpaare der Batterie, ist aber dieser keineswegs proportional. Wenn überdiefs der Strom eine gewisse Stärke hat, ist es vortheilhafter die *Quantität* der Elektricität zu erhöhen als die *Tension*, d. h. besser die Oberfläche als die Anzahl der Plattenpaare zu vergröfsern. Diefs giebt zu der Untersuchung Anlafs, welche Einrichtung, für eine gegebene Batterie, das Maximum des Effectes gebe. Ich konnte zu dem Ende 80 Bunsen'sche Elemente anwenden und habe gefunden, dafs es, um den grofsen Ruhmkorff'schen Apparat anzuregen, am besten war, die gleichnamigen Pole von einer Batterie aus 20 Elementen mit einander zu verbinden. Die oben angegebenen Resultate finden sich in folgender Tafel; es sind die Drehungen, die bei einem Faraday'schen Glase von 39 Millm. Länge, das zwischen den beiden Polen des Ruhmkorff'schen Apparates gestellt war, beobachtet wurden.

Anzahl der Elemente.	Spannung der Batterie.	Oberfläche d. Elemente.	Beobachtete Drehung.
80	80	1	23° 30′
80	40	2	25 20
80	20	4	26 30
40	40	1	20 30
40	40	2	22 30
40	10	4	18 30
20	20	1	17 30
20	10	2	16 40
20	5	4	13 0
10	10	1	14 30
5	5	1	10 0
1 ausgewähltes	1	1	3 30

Mittelst des vorstehenden Apparats konnte ich in einer öffentlichen Vorlesung die Phänomene durch Projection sichtbar machen. Diese Projection hat keine andere Schwie-

Digitized by Google

rigkeit als die, welche aus ungemeiner Schwäche des durch den Elektromagnet gehenden Lichtbündels entspringt. Ich habe daher die an den Enden der Drahtrollen befindlichen Diaphragmen fortgenommen und konnte dadurch mit einem Lichtbündel von 2 Centimt. Durchmesser operiren. Dieses Lichtbündel ging hervor aus einer Lampe des Hrn. Soleil (*lampe à projection*) die vor einer der Rollen aufgestellt war. Es ging folgweise durch einen Polarisator, gebildet aus einer grofsen Glasplattensäule, durch ein Faraday'sches Glas von 48 Millm., durch einen Zerleger, bestehend aus einem grofsen doppeltbrechenden Prisma, und endlich durch eine Sammellinse, welche das Licht auf einen Schirm warf. War eins der beiden Bilder ausgelöscht, während der Strom in gewissem Sinne durchging, so sah man es bei Umkehrung des Stroms wiederum zum Vorschein kommen, und man vernichtete es abermals oder vielmehr führte es auf einer Uebergangsfarbe zurück, so wie man den Zerleger zweckmäfsig drehte. Allein viel auffallender ist der Versuch, wenn man hinter dem Polarisator eine Soleil'sche Quarzplatte von zwei Drehungen aufstellt. Alsdann wirft die Linse zwei Bilder von complementarer Farbe auf den Schirm, deren beide Hälften, wenn sie zuvor durch den Zerleger auf gleiche Farben gebracht sind, sich bei Umkehrung des Stroms in entgegengesetztem Sinne verändern. Man stellt darauf in jedem Bilde die Gleichförmigkeit der Farbe wieder her, wenn man den Zerleger um eine gewisse Gröfse dreht. Dieser Versuch ist genau die Projection von dem des Hrn. Pouillet [1]).

Der *Sinn der Drehung*, welcher der Polarisationsebene eingeprägt wird, ist von Hrn. Faraday vollständig erkannt, und es ist möglich, ihn auf eine einfache Weise zu bestimmen. *Die Drehung hat gleiche Richtung wie der die Magnesirung erzeugende Strom*, oder auch wie die Ströme, welche nach Ampère, in einem Stücke weichen Eisens, das an die Stelle der angewandten Substanz versetzt worden, unter der Wirkung des Elektromagnets würden erregt werden.

1) *Compt. rend. T. XXII. p.* 135.

Digitized by Google

Es kann daher nicht ohne Interesse seyn, dieſs allgemeine Gesetz zu vergleichen mit der Theorie, welche Fresnel von der drehenden Polarisation gegeben hat. Nachdem er bewiesen, daſs ein geradlinig polarisirter Strahl zerlegt werden kann in zwei circularpolarisirte von entgegengesetzter Drehung, und umgekehrt, brauchte er nur anzunehmen, daſs eine auf ihrer Axe winkelrechte Quarzplatte die Eigenschaft habe, circularpolarisirte Strahlen von entgegengesetzter Drehung mit ungleichen Geschwindigkeiten durchzulassen, und alle Erscheinungen beim Quarz ergeben sich als nothwendige Folgen. Eben so dürfen wir nur annehmen, die Gegenwart des Elektromagnets oder, was dasselbe ist, eines kreisrunden Stroms, ertheile den durchsichtigen Körpern die Eigenschaft, diejenigen circularpolarisirten Strahlen, deren Lichttheilchen sich in gleichem Sinne wie der Strom drehen, einen leichteren Durchgang zu verstatten, und das allgemeine Gesetz, welches ich ausgesprochen, stellt sich als eine nothwendige Folge dieser einfachen Hypothese dar.

Um sich von der Richtigkeit dieses Gesetzes zu überzeugen, braucht man nur, wie ich es gethan, den Sinn der Drehung beim Glase oder allgemein bei der angewandten Substanz für alle Lagen derselben in Bezug auf den Strom zu beobachten.

1. *Befindet sich das Glas zwischen den beiden Polen des Elektromagnets*, so sind zwei Fälle möglich.

Entweder stehen die beiden Pole dem Glase direct gegenüber, wie dieſs bei den Ruhmkorff'schen Apparaten der Fall ist, und dann unterliegt die Richtung des Stroms keinem Zweifel. Betrachtet man das Glas z. B. von der Seite, die den Südpol berührt, so sieht man, daſs es einem Strome unterworfen ist, der von der Linken zur Rechten geht, und wirklich hat dann die beobachtete Drehung diese Richtung. Sie kehrt sich mit der Richtung des Stroms um.

Oder die beiden Schenkel des Elektromagnets sind, statt in der Axe des Glases zu liegen, winkelrecht auf ihr, wie dieſs bei den hufeisenförmigen Elektromagneten der Fall ist,

Digitized by Google

und alsdann sind die Ströme schief gegen das Glas oder seiner Axe parallel; allein der Effect mufs der nämliche seyn wie oben, denn ein an die Stelle des Glases gesetztes Stück Eisen würde in beiden Fällen die nämlichen Pole annehmen. Nur würde die Intensität viel geringer seyn und um sie zu erhöhen, müfste man die Polaraxen von diesem näher ans Glas bringen. Eben dieses bewirken die Ansätze des Hrn. Becquerel.

2. *In einer geraden elektromagnetischen Rolle*, welche, der Axe nach, vom Lichtstrahle durchlaufen wird, hat der Strom in der ganzen Länge gleiche Richtung, folglich mufs auch die beobachtete Drehung immer in gleichem Sinne seyn, man mag das Glas vorn oder hinten hineinlegen; und wenn man die Rolle vom Südpol her betrachtet, so mufs man eine Drehung nach der Linken beobachten. Sie würde nach der Rechten gehen, wenn man die Rolle von dem andern Pol her betrachtete, oder, was dasselbe ist, wenn man, ohne die Lage des Auges zu ändern, den Strom umkehrte.

Daraus folgt, dafs in einem aus zwei solchen Rollen gebildeten, Apparat der Sinn der Drehung derselbe seyn mufs, das Glas mag zwischen den beiden Rollen oder an deren Enden seyn, so dafs in der ganzen Länge einer Reihe so gelagerter Rollen der Sinn der Drehung nicht wechseln kann.

Wenn man also mehre Gläser in die Zwischenräume dieser Rollen legt, so werden sich die in diesen Gläsern erzeugten Drehungen sämmtlich addiren, und somit hat man ein Mittel die Wirkung einer Substanz unbegränzt zu vervielfältigen und, wie schwach sie auch seyn mag, sichtbar zu machen.

Die Erfahrung bestätigt alle diese Voraussichten. Ich habe sie mittelst zweier Systeme von geraden Rollen bestätigt. Die einen, zwei an der Zahl, waren 28 Centimet. lang und enthielten einen Eisenkern von 8 Centim. Durchmesser. Beide im Contact mit einem Faraday'schen Glase von 48 Millm. Länge, gaben eine Drehung von 9 Grad.

Digitized by Google

Die anderen, vier an der Zahl, sind 10 Centim. lang, und enthalten einen gleichfalls nach der Axe durchbohrten Cylinder von 3 Centim. Durchmesser; sie sind in einer Holzrinne eine hinter der andern centrirt. Diese Reihe von Rollen, die Enden mitbegriffen, bieten fünf Zwischenräume dar, in welche man die zu magnetisirenden Substanzen legen kann. Mit diesem Apparat wurden folgende Versuche gemacht.

1. Versuch mit Zellen (*cuve*) voll Schwefelkohlenstoff von 1 Centim. Dicke.

	Drehung.
Fünf Zellen in den fünf Zwischenräumen . . .	8° 5′
Die beiden End-Zellen fortgenommen	6 25
Nur die mittelste Zelle	2 0
Die fünf Zellen in Contact zwischen zwei Doppelrollen	4 0

2. Versuche mit Wasser.

Eine Zelle zwischen den Rollen 1 und 2. . . .	0 55
Hinzugefügt eine Zelle zwischen den Rollen 2 und 3	1 40
Hinzugefügt eine Zelle zwischen den Rollen 3 und 4	2 30
Die drei Zellen zwischen zwei Doppelrollen . .	1 20

3. Versuche mit Flintglas.

Sehr dichtes Glas, 55 Mllm. zwischen 2 Rollen .	5 0
Faraday's Glas, 48 Mllm.	6 10
Die beiden Gläser in 2 verschiedenen Intervallen.	11 10
Die beiden Gläser in Contact zwischen zwei Doppelrollen	9 30

Der letzte Versuch in jeder Reihe zeigt deutlich, dafs die in der Drehung beobachtete Zunahme nicht von der Vergröfserung der Dicke des magnetisirten Körpers herrührt, sondern von der Vertheilung seiner verschiedenen Schichten in die Intervalle der Rollen. Ich habe nicht nöthig zu sagen, dafs als bei successiver Anwendung aller dieser Intervalle experimentirt wurde, die Rollen genau an demselben Platze blieben und folglich genau ihren Magnetismus behielten.

Digitized by Google

3. *Ist die Rolle winkelrecht auf dem polarisirten Strahl,* steht sie z. B. senkrecht und liegt auf ihr das vom Licht durchstrahlte Glas, und man dreht dieses um den Pol, es dabei successive auf alle Radien der Rolle legend, so findet man eine Drehung in ein und demselben Sinne, wenn man es immer durch eine und dieselbe Seite betrachtet, z. B. durch die dem Pole zugewandte, und diese Drehung geht nach der Rechten, wenn es der Südpol ist, und nach der Linken, wenn es der Nordpol ist; die Drehung kehrt auch ihre Richtung um, wenn man das Glas von der entgegengesetzten Seite ansieht.

Daraus folgt, dafs wenn man, bei unverrückt gelassenem Zerleger, das in zwei gegen den Pol symmetrische Lagen gebrachte Glas ansieht, Drehungen von entgegengesetzter Richtung beobachtet werden. Wenn man also einen hufeisenförmigen Elektromagnet anwendet und durch das immer auf der Linie der Pole liegende Glas schaut, aber successive an den Enden und in der Mitte, man, wie es Hr. Pouillet gesehen hat, aufserhalb der Pole Drehungen in gleichem Sinn, in der Mitte aber eine Drehung im entgegengesetzten Sinn, beobachten mufs.

Diese Lagen, wo man Aenderungen im Sinn der Drehung beobachtet, sind getrennt durch andere, wo der Effect Null ist, und das sind genau die Pole. Aber, wie man gesehen hat, beobachtet man in diesem Fall eine Drehung, wenn man in der Axe des Stroms oder des in dieser Richtung durchbohrten Magnets betrachtet.

Ich wollte mich überzeugen, ob bei dem Elektromagnet des Hrn. Becquerel, dessen Axe voll ist, die Drehung auf dem Pole in derselben Weise geschehe wie in den hohlen Rollen, wo ich sie beobachtet hatte; ich suchte daher den Strahl in der Axe der Rolle aufzufangen, und nahm dabei die Reflexion zu Hülfe. Zu dem Ende stellte ich einen Nörrembergschen Apparat auf den Pol. Der belegte horizontale Spiegel wurde direct auf die Fläche des Elektromagneten gelegt und mit dem schiefen Spiegel fing ich Wolkenlicht auf. Das Licht wird bekanntlich an diesem Glase

Digitized by Google

einmal von oben nach unten reflectirt, darauf ein zweites Mal an dem horizontalen Spiegel, der es senkrecht in die Höhe zum Zerleger sendet. Da es nur sehr unvollkommen polarisirt ist, hält es schwer die Polarisationsebene und folglich auch die etwaige Drehung derselben zu bestimmen. Allein die Sache wird leicht, wenn man auf das Gestelle für die Krystalle die Soleil'sche Platte von zwei Drehungen legt. Die Lage der Polarisationsebene wird dann durch diejenige des Zerlegers bestimmt, welche Farbengleichheit in den beiden Hälften der Platte giebt. Diefs gesetzt legen wir auf den horizontalen Spiegel das Faraday'sche Glas.

So lange der Strom nicht durchgeht, beobachtet man keine Veränderung, es sey denn etwa die, welche aus einer schwachen Härtung des Glases entspringt; so wie aber der Strom hindurch geht, sieht man die Platte von doppelter Drehung ihre Farben in ungemein glänzender Weise verändern, und um sie wieder auf Gleichheit zurückzuführen, mufs man den Zerleger, wenn das Glas 18 Mllm. dick ist, um 10°, und wenn es 48 Mllm. Dicke hat, um 21° drehen. Die Drehung geschieht von links nach rechts, wenn der Pol ein Nordpol ist, und von rechts nach links im umgekehrten Fall.

Diese Methode erlaubt die Wirkung einer elektromagnetischen Rolle parallel ihrer Axe und in anderer Richtung als diese Axe zu beobachten; und die so erhaltenen Resultate sind bemerkenswerth.

Denken wir uns den Horizontalschnitt des Becquerel'schen Elektromagnets; er besteht aus zwei gleichen Kreisen, entsprechend den beiden lothrechten Schenkeln, nicht ganz tangirend, sondern nur in 1 Centm. Abstand, und 23 Centm. im Durchmesser haltend. Jeder dieser Kreise besteht seinerseits aus einem innern Kreise von 11 Centm., welcher der Querschnitt des Eisenkerns ist, umgeben von einem 6 Centm. breiten Ringe von Kupferdraht. Führen wir das Glas während der Elektromagnet in Thätigkeit ist, auf der Linie der Centra fort, so bemerken wir folgendes. Ge-

Digitized by Google

rade in der Mitte, in gleichen Abständen von den Centris, ist die Drehung Null; sie nimmt zu bis zum Contact mit dem Eisen, wo sie 9° beträgt, dicht dabei auf dem Eisenkern steigt sie dann auf 21°. In der ganzen Erstrekkung dieses Kreises bleibt sie fast unverändert, ausgenommen vielleicht im Centro, wo sie etwas kleiner ist; und jenseits dieses Kreises nimmt sie ab, aber weniger rasch als man glauben würde, indem sie am innern Theil des Ringes 13°, am Umfang 7° und bei 1 Centm. Abstand, welcher der anfänglichen Lage in der Mitte entspricht, 3° beträgt. Endlich ist sie noch bei 1 Decimeter Abstand merkbar.

Ueberdiefs ändert die Drehung auf diesem ganzen Wege nicht ihren Sinn; immer geschieht sie von rechts nach links, wenn es der Südpol war, und von links nach rechts, wenn es der Nordpol war. Diese Erscheinungen haben Interesse, wenn man sie mit den gerade entgegengesetzten vergleicht, die man in Richtung der Linie der Pole beobachtet, so dafs für eine selbe Lage des Flintglases die Drehung rechts oder links, null oder sehr intensiv seyn kann, je nachdem man es parallel oder senkrecht gegen den Strom betrachtet. Es ist nothwendig hinzuzufügen, dafs der Sinn der Drehung in allen Fällen immer der ist, welcher durch das Eingangs aufgestellte Gesetz bestimmt wird.

Was besonders zu Anfange überrascht, wenn man den Nörremberg'schen Apparat in angegebener Weise gebraucht, das ist die grofse Intensität der über den Polen zu beobachtenden Wirkung. Sie entspringt aus zwei Ursachen, theils daraus, dafs der Strom in Richtung des Lichtstrahls selbst wirkt, statt in schiefer, besonders aber aus der Reflexion des Strahls, welcher sonach gezwungen ist die magnetisirte Substanz zwei Mal zu durchlaufen. Dieser doppelte Durchgang würde beim Quarz die Folge haben, dafs dessen natürliches Drehvermögen durch Hervorrufung zweier gleicher und entgegengesetzter Drehungen verschwände, weil beim Quarz die Drehung unabhängig ist von der Richtung, in welcher man durch ihn blickt; auch ist diese Methode

Digitized by Google

vortrefflich um die magnetische Circularpolarisation im Quarz nachzuweisen, weil man, wie Hr. Becquerel bemerkt hat, damit anfangen mufs, die Atomen-Polarisation in dieser Substanz zu annulliren. In dem magnetisirten Flintglas dagegen ruft der Strom, während der Lichtstrahl dasselbe zwei Mal durchläuft, zwei Drehungen in gleichem Sinn hervor, und folglich wird die Wirkung verdoppelt. Ich habe mich davon überzeugt, dadurch, dafs ich zwei Versuche anstellte, den ersten nach der gewöhnlichen Methode, indem ich direct durch das Flintglas blickte, und den zweiten, indem ich den Lichtstrahl mittelst des Nörremberg'schen Apparats zwei Mal durch diefs Glas leitete. Die Drehung war immer im zweiten Falle doppelt so grofs als im ersten. Dieser Einflufs der Reflexion auf die Stärke der Drehung ist schon in anderer Weise von Hrn. Faraday nachgewiesen [1]).

Die Aenderung der Drehung mit dem Sinn, in welchem man beobachtet, stellt zwischen dem magnetisirten Flintglas und dem Quarz einen, durch die oben erwähnten Versuche noch merklicheren, Unterschied her. Diefs ist übrigens fast der einzige. Die Dispersion der Polarisationsebenen für die verschiedenen Farben ist fast dieselbe in beiden Körpern. Diefs habe ich folgendermafsen erwiesen.

Nachdem das Flintglas zwischen die Pole des Elektromagnets gelegt ist, unter den günstigsten Umständen um eine grofse Drehung (29°) zu erhalten, compensire ich diese Drehung durch den entgegengesetzten Effect einer Quarzplatte von hinreichender Dicke, was mit dem Soleil'schen Compensator leicht geschieht. Das System ist dann vollkommen neutral, und müfste es bei allen Lagen des Zerlegers bleiben, wenn der Quarz und das magnetisirte Flintglas in gleicher Weise auf das Licht wirkten. In der That habe ich dieses bei allen von mir beobachteten Flintgläsern auch so gefunden.

Untersuchen wir jetzt die verschiedenen Umstände, welche die *Gröfse der Drehung* abändern.

1) Annal. Bd. 70. S. 283.

Digitized by Google

Die Natur der Körper nimmt hier den ersten Rang ein. Sehr beträchtlich sind die Unterschiede bei den verschiedenen Glasarten; minder hervortretend sind sie bei den Flüssigkeiten, und nach einigen Physikern hätten sogar alle Auflösungen ein gleiches Drehvermögen. So hält Hr. Faraday es für wahrscheinlich [1]), dafs in wässerigen Lösungen das Wasser und nicht der gelöste Stoff die drehende Substanz sey. Allein man wird diese Meinung bald aufgeben, wenn man zuvörderst bemerkt, dafs die kräftigsten Flüssigkeiten gerade die wasserfreien sind, und es zweitens unter den gelösten Stoffen einige giebt, die das Drehvermögen des Wassers verstärken, und andere, die es schwächen. Ueberdiefs wenn man bei einer selben Flüssigkeit das Wasserverhältnifs vergröfsert, so sieht man das Drehvermögen allmälig dem des reinen Wassers näher kommen, ein offenbarer Beweis vom Einflufs des gelösten Stoffs. Die alkoholischen Lösungen führen zu gleichem Resultat.

Hier einige von vielen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand anstellte. Die Concentration 1 ist die der gesättigsten Lösung, durch $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ etc. ist die Concentration der mit Wasser verdünnten Lösung bezeichnet.

1. Drehungen in einigen wasserfreien Flüssigkeiten.

	Dicke.	Drehung.	Drehung in Wasser.
Zinnchlorid	1 Centm.	7° 30′	2° 20′
Schwefelkohlenstoff	1 „	7 0	2° 20
„	8 „	14 5	4 30
Phosphorchlorür	1 „	5 0	2 20

2. Drehungen in einigen wässerigen Lösungen.

	Concentration.	Dicke.	Drehung.
Chlorcalcium	1 Centm.	13	6° 20′
„	$\frac{1}{2}$ „	13	4 55
„	$\frac{1}{4}$ „	13	4 40
„	$\frac{1}{8}$ „	13	4 0
Wasser		13	3 40
Chlormagnesium	1 „	13	6 5

1) Ann. Bd. 68. S. 116. §. 2185.

Chlor-

Digitized by Google

	Concentration.	Dicke.	Drehung.
Chlormagnesium	$\frac{1}{4}$	13	5° 30′
„	$\frac{1}{8}$	13	4 5
Wasser		13	3 30
Chlorzink		8	10 0
Wasser		8	4 30
Chlorstrontium		8	5 30
Wasser		8	4 15
Salpeters. Ammoniak		13	3 45
Wasser		13	4 55
Schwefels. Eisen		13	4 20
Wasser		13	6 0

3. Drehungen in einigen alkoholischen Lösungen.

Chlormagnesium	13	3 20
Chlorstrontium	13	3 50
Gewöhnl. Alkohol von 36° B.	13	3 0
Destill. Wasser	13	4 15

Das Drehvermögen des Schwefelkohlenstoffs ist bemerkenswerth. Es ist drei Mal gröfser als das des Wassers und nur zwei Mal geringer als das des Faraday'schen Flintglases. Es ist also eine köstliche Flüssigkeit, da sie die meisten der seltenen Gläser ersetzt, die zu diesen Arten von Versuchen untersucht werden.

Bei einer und derselben Substanz ändert sich die Stärke der Drehung mit der Dicke; allein das Gesetz dieser Aenderung ist von verschiedenen Experimentatoren, die sich mit dieser Aufgabe beschäftigt haben, verschieden angegeben. Die einen sagen: die Drehung sey proportional der Dicke, andere: sie sey unabhängig von der Dicke, und noch andere: sie wachse mit der Dicke bis zu einer gewissen Gränze, nehme von da an ab und werde zuletzt Null. Es ist leicht zu ersehen, was Wahres und Falsches in allen diesen Angaben ist.

Zunächst ist klar, dafs, wenn wir die Wirkung eines einzigen Pols auf eine Substanz von unendlicher Länge betrachten, diese Wirkung abnehmen mufs von der ersten

Digitized by Google

Schicht zur zweiten, von der zweiten zur dritten, und sofort bis zu einer gewissen Entfernung, von welcher ab sie Null seyn wird, so dafs die entfernteren Schichten keine Einwirkung vom Magnetismus mehr erleiden. Da sich die Wirkungen auf alle successiven Schichten addiren, so sieht man, dafs wenn man wachsende Dicken eines selben Körpers dem Einflusse eines einzigen Poles unterwirft, die Drehung zunehmen wird mit der Dicke bis zu einer gewissen Gränze, von welcher ab sie constant bleiben und eine Vermehrung der Dicke nur Schichten, die keine Einwirkung erleiden, hinzufügen wird.

Klar ist auch, dafs wenn die Substanz der Berührung zweier gleicher Pole von recht constanter Kraft im Contact unterworfen wird, die Wirkung sich nur verdoppeln, das Gesetz aber dasselbe bleiben wird.

Bringt man aber zwischen die Pole successive immer gröfsere Dicken, so ist man genöthigt, jene auseinander zu rücken, und diefs verringert etwas ihre Stärke, indem man den Einflufs, den sie auf einander ausüben, schwächt. Dann können drei Fälle eintreten: entweder die Abnahme der Intensität compensirt den durch die Vergröfserung der Dicke erzeugten Effect, oder wirkt schwächer oder stärker.

Im ersten Fall wird die Drehung unabhängig seyn von der Dicke, im zweiten wird sie bis zu einer gewissen Dicke wachsen und darüber hinaus constant seyn, und im dritten endlich erreicht sie ein Maximum, von welchem an sie abnimmt, *ohne auf Null zu kommen*, indem die beiden Pole immer Wirkungen hervorbringen, die sich nothwendig addiren, so dafs die Gränze der Drehung das Doppelte der von einem einzigen Pol erzeugten Wirkung seyn wird.

Aus der folgenden Tafel kann man ersehen, dafs die beiden ersten Fälle sich mit dem Becquerel'schen Elektromagnet verwirklichen lassen, da die Pole der Anker bedeutend verschoben werden können.

Digitized by Google

	Dicke.	Drehung.
Faraday'sches Flintglas	18mm,3	18° 20′
„ „	48 ,3	25 5
Sehr dichtes Flintglas	55 ,1	22 30
„ „ „	110 ,3	23 30
Destillirtes Wasser	10 ,0	2 0
„ „	20 ,0	3 30
„ „	30 ,0	4 20
„ „	30 ,0	4 30
„ „	130 ,0	5 0
„ „	155 ,0	5 0

Wenn man statt die Pole immer mit der magnetisirten Substanz in Contact zu setzen, sie in einerlei Abstand läfst, und nur successive immer gröfsere Dicken zwischen sie einschaltet, so sieht man die Drehung stetig zunehmen, bis die Dicke dem Abstand der Pole gleich ist. Sind überdiefs diese Pole so entfernt von den verschiedenen Schichten des Körpers, dafs die Veränderungen in dem Abstand dieser keine merkliche Aenderungen in deren Drehungen bewirken, so wird die Wirkung auf alle gleich seyn und die beobachtete Drehung proportional der Dicke des Körpers. In der That ist diefs das Gesetz, welches Hr. Faraday bei Anwendung von hufeisenförmigen Elektromagneten ohne Anker gefunden hat.

Das Gesetz der Veränderungen mit der Dicke ist offenbar verknüpft mit dem der Veränderungen mit dem Abstand, aber letzteres ist nicht besser gekannt als das erstere. Ich mufste mich also an die gleichzeitige Aufsuchung beider Gesetze begeben, und that diefs mittelst des erwähnten grofsen Ruhmkorff'schen Apparats, der zu meiner Verfügung stand.

Gesetz der Dicke und des Abstands.

Die Wirkung der beiden Drahtrollen des Apparats ist nichts anders als die Summe der von jeder hervorgebrachten Drehung; ich mufste also, um das Problem zu vereinfachen, die Wirkung einer einzigen Rolle auf einen in der Axe in bestimmtem Abstand gelegenen Körper von bekannter Dicke studiren.

Digitized by Google

Wirkung eines einzigen Pols. — Nach Fortnahme einer der Rollen brachte ich das Flintglas, mit dem ich operiren wollte, mit der übrigbleibenden in Contact, entfernte es darauf um eine gewisse Quantität, deren Betrag ich durch den Gang seiner Unterlage an einem getheilten Lineale ermittelte. *Als ich nun den Abstand des Flintglases von der Rolle in arithmetischer Progression wachsen liefs, nahmen die Drehungen der Polarisations-Ebene in geometrischer Progression ab.* Um es zu erweisen, führe ich nur drei Versuchsreihen an, bei welchen ich die Abstände anfangs um 1 Mllm., dann um 5 Mllm., und endlich um 10 Mllm. wachsen liefs. Die Verhältnisse der successiven Drehungen sind im Falle.

No. 1 . . . 0,97587 $= r$; No. 2 . . . 0,88504 $= r^5$;
No. 3 . . . 0,78233 $= r^{10}$

1. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, Dicke 38^{mm},9.

Abstand des Glases von der Rolle x	Beobachtete Drehung y	Verhältnifs d. Drehungen $\frac{y'}{y}$	Berechnete Drehung $y'_1 = 0{,}97587\, y$	Unterschiede $y'_1 - y'$
0	11°12′		0° 0′	
1	11 0	0,9821	10 56	— 4′
2	10 25	0,9470	10 44	+19
3	10 7	0,9712	9 57	—10
4	9 50	0,9719	9 51	+ 1
5	9 30	0,9661	9 35	+ 5
6	9 20	0,9824	9 16	— 4
7	8 47	0,9417	9 4	—17
8	8 35	0,9772	8 34	— 1
9	8 20	0,9709	8 22	+ 2
10	7 55	0,9508	8 6	+11
0	9 50			

2. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, Dicke 38^{mm},9 [1]).

0	12 30		0 0	
5	11 10	0,8934	11 4	— 6′
10	9 35	0,8582	9 54	+19
15	8 30	0,8870	8 30	
20	7 25	0,8726	8 31	+ 6
25	6 35	0,8876	6 33	— 2
30	5 45	0,8735	5 50	+ 5
35	5 5	0,8840	5 5	
40	4 35	0,9016	4 31	— 4
45	4 0	0,8728	4 4	+ 4
50	3 35	0,8957	3 32	— 3

1) Hier $y'_1 = 0{,}88504\, y$.

Digitized by Google

3. Versuche mit Matthiessen'schem Flintglase, Dicke 44 Millm.

Abstand des Glases von der Rolle x	Beobachtete Drehung y	Verhältnifs d. Drehungen $\frac{y'}{y}$	Berechnete Drehung $y'_1 = 0{,}78233\, y$	Unterschiede $y'_1 - y'$
0	7° 40′		0° 0′	
10	6 20	0,8261	6 1	— 19′
20	5 0	0,7895	4 56	— 4
30	3 40	0,7333	3 53	+14
40	2 50	0,7727	2 53	+ 3

Wir können dieſs Gesetz durch eine sehr einfache Formel ausdrücken. Bezeichnen wir durch A die im Contact mit der Rolle von dem Flintglase erzeugte Drehung, und mit Ar die von demselben in 1 Millimeter Abstand erzeugte, so ist die Wirkung der Rolle in x Millm. Abstand

$$y = Ar^x$$

Da sich diese Formel für alle Dicken bestätigt, so muſs man daraus schlieſsen, daſs sie die Elementarwirkung eines Pols auf irgend eine Schicht vorstellt, z. B. auf eine Schicht von 1 Millm. Sie wird uns also zu dem die Drehung mit der Dicke verknüpfenden Gesetze führen können, sobald jede der verschiedenen Schichten eines Körpers dieselbe Einwirkung erleidet, wie wenn sie allein da wäre. Um mich davon zu überzeugen, brachte ich zwei Flintgläser in Contact zwischen die beiden Pole in bestimmten Lagen und beobachtete die Drehungen, die von den beiden Gläsern zusammen und einzeln in der anfangs eingenommenen Läge ausgeübt wurden. Aus den folgenden Versuchen kann man ersehen, daſs die erstere Drehung immer die Summe der beiden anderen ist.

Flintgläser.		Drehungen bewirkt von den Flintgläsern einzeln.	zusammen.	Unterschied zwischen der 3ten Zahl u. d. Summe der beiden ersten.
Faraday'sches	von 18,3	8° 10	25° 10′	— 5′
„	„ 38,9	17 5		
„	„ 38,9	12 12	26 10	— 14
„	„ 48,3	14 12		
„	„ 38,9	12 32	24 10	+18
Matthiessen'sches	„ 44,0	11 20		
Faraday'sches	„ 38,9	12 15	19 32	+12
Gemeines	„ 43,5	7 5		
(Versuch mit einem einzigen Pol.)				
Faraday'sches	von 18,3	5 35	12 55	+10
„	„ 38,9	7 10		

Digitized by Google

Die Wirkung eines Pols auf irgend eine Schicht eines Körpers hängt mithin alleinig von dem Abstand dieser Schicht vom Pole ab, und zwar nach einem bekannten Gesetz. Betrachten wir also, bei einer Dicke von e Millm., e Schichten von 1 Mllm. Dicke, und bezeichnen mit c die Drehung, welche jede dieser Schichten erzeugen würde, wenn sie mit dem Pole in Contact stände, so wird die Drehung, welche die Dicke e im Contact erzeugt, gleich seyn der Summe der Glieder einer geometrischen Progression, bei der c das erste Glied, r das Verhältnifs und e die Zahl der Glieder ist; d. h. wir werden haben:

$$A = c\,\frac{1-r^e}{1-r} \text{ woraus } y = c\left(\frac{1-r^e}{1-r}\right) r^x.$$

Diefs ist die Formel, welche die allgemeine Wirkung eines einzigen Poles vorstellt. Wir können sie prüfen durch den Vergleich der Drehungen, die bei gleichem Abstande x von zwei Dicken e und e' eines und desselben Flintglases beobachtet werden; denn nennt man y und y' die zwei beobachteten Drehungen, so müssen wir offenbar haben

$$\frac{y'}{y} = \frac{1-r^{e'}}{1-r^e}$$

und wir können somit diefs Verhältnifs vergleichen mit dem vom Versuch gegebenen. Dieser Vergleich bestätigt die Richtigkeit der Formel, wie man aus folgender Tafel ersehen kann:

Art des Flintglases.	Abstand x	Dicke e	Drehung y	Verhältnifs der Drehungen beobachtet $\frac{y'}{y}$	Verhältnifs der Drehungen berechnet $\frac{1-r^{e'}}{1-r^e}$	Berechnete Drehung y_1	Unterschied $y_1 - y$
Faraday	0	48,3	9°55′	1,951	1,916	9°51′	— 4′
	0	18,3	5 5	1	1	5 9	+ 4
Faraday	0	18,3	4 47	1	1	4 54	— 7
	0	48,3	8 50	1,847	1,916	9 23	+33
	0	38,9	8 10	1,704	1,697	8 19	+ 9
	0	57,2	10 30	2,195	2,082	10 12	— 18
	0	87,2	11 50	2,474	2,438	11 57	+ 7

Digitized by Google

Art des Flintglases.	Abstand x	Dicke e	Drehung y	Verhältnifs der Drehungen beobachtet $\frac{y'}{y}$	Verhältnifs der Drehungen berechnet $\frac{1-r^{e'}}{1-r^{e}}$	Berechnete Drehung y_1	Unterschied $y_1 - y$
Faraday	13,3	18,3	3°25	1	1	3°19′	− 6′
	13,3	48,3	6 10	1,823	1,916	6 16	+ 6
	13,3	38,9	6 0	1,756	1,697	5 36	− 24
	13,3	57,2	7 20	2,146	2,082	6 52	− 28
	13,3	87,2	8 10	2,390	2,438	8 24	+14
Matthiessen	0	44,0	7 57	2,695	2,374	7 40	− 17
	0	13,3	2 57	1	1	3 14	+17
Matthiessen	0	44,0	7 0	2,540	2,374	6 51	− 9
	0	13,3	2 45	1	1	2 54	+ 9
Gemeines	0	43,3	4 25	2,210	2,190	4 24	− 1
	0	14,5	2 0	1	1	2 1	+ 1

Wirkung beider Pole des Apparats. — Die Formel

$$y = Ar^x$$

welche die Wirkung einer einzigen elektromagnetischen Rolle vorstellt, giebt uns auch die von zwei solchen mit entgegengesetzten Polen, wie diejenigen unseres Apparats. Denn haben diese beiden Rollen den Abstand d, so wird das Flintglas von der Dicke e, welches sich im Abstande x von der ersten befindet, um $d - e - x$ von der zweiten entfernt seyn, und da die beiden Wirkungen sich addiren, so haben wir für die gesammte Rotation

$$z = c\left(\frac{1-r^e}{1-r}\right)(r^x + r^{d-e-x})$$

Eben die Form dieses Ausdrucks lehrt uns, dafs, wenn wir blofs den Abstand x verändern, und drei einander folgende Drehungen z, z', z'' nehmen, die in einem selben successiv in den Abständen $x, x+\alpha, x+2\alpha$ gelegenen Flintglase beobachtet worden sind, die Summe der beiden äufseren Drehungen zu der intermediären in dem constanten Verhältnifs $r^\alpha + r^{-\alpha}$ steht, d. h. dafs

$$\frac{z+z''}{z'} = r^\alpha + r^{-\alpha}$$

Die Erfahrung bestätigt diese Folgerung, wie man aus nachstehenden Tafeln ersehen kann:

Digitized by Google

1. Versuche mit Schwefelkohlenstoff $e = 41{,}1$ $d = 77$.

Abstand x	Drehung z	Verhältnifs $\frac{z+z''}{z'}$	Berechnete Drehung $z'_1 = \frac{z+z''}{2{,}06}$	Unterschiede $z'_1 - z'$
5	6° 0′		6° 0′	0′
15	5 0	2,08	5 3	+3
25	4 25	2,08	4 27	+2
35	4 10	2,02	4 7	−3
45	4 5	2,07	4 7	+2
55	4 20	2,06	4 19	−1
65	4 50	2,03	4 46	−4
75	5 30	Mittel 2,06		

2. Versuche mit Faraday'schem Flintglase, $e = 48{,}3$, $d = 125$.

0	9° 40′		9° 40′	0′
10	8 25	2,04	8 22	− 3
20	7 35	2,02	7 36	+ 1
30	6 45	2,06	6 47	+ 2
40	6 25	2,06	6 26	+ 1
50	6 30	2,14	6 45	+15
60	7 30	Mittel 2,06	7 15	
50			6 39	
40	6 25		6 25	0
30			6 28	
20	6 55		6 55	0
10			7 38	
0	8 50		8 39	−11

Da die verglichenen Drehungen hier beträchtlicher sind, so habe ich geglaubt den Werth von r aus der Gleichung

$$r^{10} + r^{-10} = 2{,}06$$

ziehen zu müssen, woraus

$$r = 0{,}97587.$$

Mit diesem Werth von r wurden alle in den Tafeln mit den Versuchen verglichenen Zahlen berechnet.

Die allgemeine Formel giebt uns eine andere Reihe von Verificationen. Wenn wir das Flintglas in Berührung mit einer der Rollen lassen und blofs seine Dicke ändern, so haben wir für das Verhältnifs zweier Drehungen z und z', die durch zwei Dicken e und e' erzeugt werden:

$$\frac{z'}{z} = \left(\frac{1 - r^{e'}}{1 - r^{e}}\right) \left(\frac{1 + \frac{r^d}{r^{e'}}}{1 + \frac{r^d}{r^e}}\right)$$

Digitized by Google

Den Vergleich der so berechneten Verhältnisse mit den beobachteten findet man in folgender Tafel:

Art des Flintglases.	Abstand d. Pole d	Dicke e	Drehung z	Verhältnifs $\frac{z'}{z}$	Verhältnifs berechnet.	Drehung berechnet z_1	Unterschied $z_1 - z$
Faraday	48,3	48,3	22° 12′	2,537	2,587	22° 19′	+ 7′
	48,3	18,3	8 45	1	1	8 38	— 7
	48,3	48,3	21 45	2,534	2,587	21 57	+12
	48,3	18,3	8 35	1	1	8 23	— 12
	57,2	57,2	25 10	3,073	3,014	25 19	+ 9
		38,9	17 5	2,086	2,002	16 49	— 16
		18,3	8 10	1	1	8 24	+14
	73,0	48,3	12 45	2,390	2,350	12 40	— 5
		18,3	5 20	1	1	5 25	+ 5
	77,0	48,3	12 45	2,250	2,314	12 52	+ 7
		18,3	5 40	1	1	5 33	— 7
	87,2	87,2	26 10	2,147	2,197	26 8	— 2
		48,3	14 12	1,164	1,204	14 20	+ 8
		38,9	12 12	1	1	11 56	— 16
	110,3	48,3	11 20	2,261	2,113	11 10	— 10
		18,3	5 5	1	1	5 15	+10
Matthiessen	44,0	44,0	17 30	3,365	3,226	17 18	— 12
		13,3	5 12	1	1	5 24	+12
	48,3	44,0	16 20	3,322	3,165	16 8	— 12
		13,3	4 55	1	1	5 7	+12
	77,0	44,0	10 10	2,652	2,836	10 21	+11
		13,3	3 50	1	1	3 39	— 11
Gemeines	48,3	43,3	10 25	2,841	2,869	10 28	+ 3
		14,5	3 40	1	1	3 37	— 3
	73,0	43,3	6 10	2,400	2,620	6 20	+10
		14,5	2 35	1	1	2 25	— 10
	110,3	43,3	5 20	2,667	2,385	5 13	— 7
		14,5	2 20	1	1	2 7	+ 7

Dieser Vergleich ist die letzte Prüfung, welche wir mit unserer Formel vornehmen konnten. Zwar hätten wir darin noch d variiren können, und dann, da für $x = 0$,

$$z = A\,(1 + r^{d-e}) \text{ oder } z - A = \frac{A}{r^e}\, r^d$$

würden wir schliefsen können, dafs die Gröfse $z - A$ in geometrischer Progression abnehmen müsse, wenn der Abstand zwischen den Polen in arithmetischer Progression wächst. Allein die Erfahrung würde diesen Schlufs nicht bestätigen und zwar deshalb, weil der Coëfficient nicht mehr

Digitized by Google

constant ist, sondern mit dem Abstand der Pole variirt; denn da diese auf einander einwirken, ändern sie die Intensitäten ihres Magnetismus. Fände diese Reaction nicht statt, so würde die Wirkung der beiden Pole, bei Berührung mit dem Flintglas, doppelt so grofs als die eines einzigen seyn, während sie viel stärker ist. Bei einem Versuche z. B. war sie im ersten Fall 28° 10′ und im zweiten, als man eine der Rollen fortnahm, mit 12° 30′.

Kurz wir können sagen, dafs die von den beiden Rollen unseres Apparats bewirkte Drehung vorgestellt wird durch die Formel

$$z = c\left(\frac{1-r^e}{1-r}\right)(r^x + r^{d-e-x})$$

welche auch die Wirkung einer einzigen Rolle giebt, wenn man darin $d = \infty$ setzt.

In dieser Formel scheint r weder von der Intensität des Magnetismus, noch von der Natur des Körpers abzuhängen. Was c betrifft, so hängt es von beiden ab, allein in allen verglichenen Versuchen blieb es constant, weil diese immer in sehr dicht zusammen liegenden Intervallen und überdiefs mit demselben Körper und bei demselben Abstand der Pole angestellt wurden.

Es wäre unzweifelhaft der Mühe werth zu untersuchen, wie c mit der Intensität des Magnetismus variire; allein man kann gegenwärtig schon sagen, dafs das Gesetz für alle Körper dasselbe sey, so dafs die Verhältnisse der von diesen Körpern bewirkten Drehungen nicht von der Stärke des Magnetismus abhängen, wie man aus dem folgenden, mit dem Becquerel'schen Magnete gemachten Versuche ersehen kann.

Faraday'sches Flintglas 18mm,3 dick.	Schwefelkohlenstoff 10mm dick.	Verhältnifs der Drehungen.
7° 42′	3° 18′	0,43
13 48	6 0	0,43
19 0	8 18	0,43.

Digitized by Google

Drei andere, mit dem Ruhmkorff'schen Apparate gaben:

Faraday's Flintglas	27° 30′	16° 25′	13° 40′
Matthiessen's Flintglas	21 40	13 40	10 30
Gemeines Flintglas	13 45	8 50	6 45.

Und in diesen drei Reihen ist die Drehung beim Matthiessen'schen Flintglase nahe 0,8, und die beim gemeinen Flintglase 0,5 von der beim Faraday'schen.

Deshalb schlage ich vor der Gröfse c den Namen *Coëfficient der magnetischen Polarisation* zu ertheilen. Der Werth desselben berechnet sich wenn man die Drehungen, welche bei zwei wenig entfernten Abständen an zwei unter bestimmte Umstände versetzten Körpern, aber immer bei gleichem Abstande der Pole beobachtet wurden, vergleicht, d. h. aus den Gleichungen, die y oder x geben, den Werth von c entnimmt. Für $x = 0$ würde man z. B. haben

$$\frac{c'}{c} = \frac{y'}{y} \cdot \frac{1-r^e}{1-r^{e'}} \text{ oder } \frac{c'}{c} = \frac{z'}{z} \cdot \frac{1-r^e}{1-r_{e'}} \cdot \frac{1+r^{d-e}}{1+r^{d-e'}}$$

So wurde die folgende Tafel gebildet, welche den Coëfficienten der magnetischen Polarisation für verschiedene der von mir untersuchten Körper, verglichen mit dem des Faraday'schen Flintglases, enthält.

Faraday's Flintglas . . .	1,00
Guinand's Flintglas . . .	0,87
Matthiessen's Flintglas .	0,83
Sehr dichtes Flintglas .	0,55
Gemeines Flintglas . . .	0,53
Zinnchlorid	0,77
Schwefelkohlenstoff . .	0,74
Phosphorchlorür . . .	0,51
Gelöstes Chlorzink . .	0,55
Gelöstes Chlorcalcium .	0,45
Wasser	0,25
Gewöhnl. Alkohol, 36° B.	0,18
Aether	0,15

Ich kann nicht ohne die Bemerkung schliefsen, dafs alle in dieser Abhandlung beigebrachten Versuche nur die Wir-

Digitized by Google

kung der Elektromagnete auf äufsere Körper begreifen. Als das versuchte Flintglas, statt aufserhalb, innerhalb der elektromagnetischen Rolle angebracht wurde, konnte ich keine Drehung beobachten. Eine sehr schwache beobachtete ich, als ich die zweite Rolle der ersteren näherte; allein diese Wirkung war viel unbedeutender als die, welche diese zweite Rolle auf dasselbe Flintglas ausgeübt hätte, wenn dasselbe aufserhalb, in gleichem Abstande angebracht worden wäre. Diese negativen Versuche stehen nicht in Widerspruch mit den von Hrn. Faraday, denn sie wurden nicht unter denselben Umständen angestellt.

Wenn Hr. Faraday an Flintgläsern, die sich innerhalb der Rollen befanden, eine Drehung beobachtete, so war sie erstlich sehr schwach, wurde überdiefs durch Eisenkerne nur verstärkt, wenn diese Kerne länger waren als die Drahtrollen, und verringerte sich dagegen, wenn der Eisenkern gleiche Länge wie die Drahtrolle hatte und zugleich eine gehörige Dicke besafs [1]). Bei einer Drahtrolle von 673 Mllm. Länge, 120 Mllm. äufserem und 63 Mllm. innerem Durchmesser, bewirkte die Einschiebung eines 9 Mllm. dicken Eisenkerns eine Verringerung in der Drehung der hineingelegten Körper. Bei meinen Versuchen experimentirte ich nie mit Drahtrollen, die so dünnwandige Eisencylinder einschlossen. Die Dicke dieser Cylinder war nicht unter 25 Millm. und ihre Länge überdiefs der der äufsern Drahtrolle gleich.

1) Ann. Bd. 68. S. 123. §. 2209.

Digitized by Google

XV. *Abrifs einer Reihe Versuche über den Diamagnetismus; von H. C. Oersted.*

(In französischer Sprache, unter dem Titel: *Précis d'une série d'expériences sur le diamagnétisme*, besonders erschienen und vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

In der Sitzung der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen vom 30. Juni legte ich die Resultate der von mir über den Diamagnetismus angestellten Untersuchungen vor und gab darüber in den Uebersichten der Verhandlungen der Gesellschaft einen Bericht. In den Ferien der Gesellschaft setzte ich meine Untersuchungen fort und erlangte mehre neue Resultate. Da die Abhandlung hierüber erst in einigen Monaten erscheinen wird, so habe ich mich entschieden einen Abrifs davon zu geben, der meinen auswärtigen Freunden mitgetheilt werden könnte.

Meine Untersuchungen betreffen die berühmten diamagnetischen Entdeckungen des Hrn. Faraday und die Erweiterungen, die sie durch einige deutsche Gelehrte erfahren haben.

Bei den Versuchen mit seinem grofsen Elektromagnet fand Hr. Faraday eine Klasse von Körpern auf, welche von dessen beiden Polen abgestofsen werden. Zwar hatte man schon längst diese Abstofsung an einem oder zwei Beispielen gekannt; aber die Untersuchungen des berühmten englischen Gelehrten haben dieser Thatsache eine Allgemeinheit und Wichtigkeit verliehen, welche sie zum Gegenstande der Aufmerksamkeit aller Physiker machten. Schon A. Brugmanns erkannte i. J. 1778, dafs das Wismuth von den beiden Polen des Magnets abgestofsen wird. Hr. Becquerel der Vater beobachtete diese Abstofsung abermals, sowohl am Wismuth als am Antimon. Hr. Faraday fand, dafs sein grofser Elektromagnet diese Abstofsung fast auf alle Körper ausübt, die er nicht anzieht. Zugleich entdeckte er, dafs sonach abgestofsene Körperstücke von gröfserer Länge

Digitized by Google

als Breite unter dem Einflufs des Elektromagnets eine Lage annehmen, die winkelrecht ist auf der, die unter gleichen Umständen ein angezogener Körper annehmen würde. Es ist diese Eigenschaft, welche er Diamagnetismus nennt.

Hr. Reich, wohl bekannt durch seine schönen Versuche über die Abweichung fallender Körper von der Senkrechtheit, fügte der Entdeckung des Diamagnetismus die von den andern Physikern vernachlässigte Beobachtung hinzu, dafs die beiden Magnetpole, zusammen angewandt, eine Abstofsung auf diese Körper ausüben, die nicht der Summe, sondern dem Unterschied der von ihnen einzeln bewirkten Abstofsungen gleich ist, so dafs ihre vereinte Wirkung Null ist, wenn ihre Kräfte gleich sind. Zugleich machte er einige Versuche, die anzudeuten scheinen, dafs der, die diamagnetischen Körper abstofsende Pol in den zugewandten Theilen dieses Körpers eine der seinigen ähnliche Kraft erzeuge, und nicht eine entgegengesetzte, wie es bei den angezogenen Körpern der Fall ist. Hr. Wilhelm Weber bestätigte die Idee des Hrn. Reich durch gelehrte Untersuchungen und zeigte, dafs die diamagnetischen Körper durch den Einflufs des Elektromagnets einen Transversal-Magnetismus erlangen mit zwei so gelagerten Polen, dafs jeder von ihnen gleiche Art von Magnetismus hat, wie der zunächst gelegene Pol des Elektromagnets.

Hr. Poggendorff ersann recht entscheidende Versuche, die den Vorzug haben, die neue Idee leicht zu erweisen, und Hr. Plücker fügte dazu noch einen neuen Versuch, welcher, wenn auch nicht die Sicherheit der Idee, doch die Leichtigkeit, sich von ihr zu überzeugen, erhöht.

Das sind die Arbeiten, die meinen Untersuchungen zum Ausgangspunkte gedient haben.

Zu denselben bediente ich mich des grofsen Elektromagnets der polytechnischen Schule in Kopenhagen, der eine *U*-Gestalt besitzt und 1400 Kilogramm zu tragen vermag [1]).

1) Ich habe mich hier zu der gewöhnlichen Bezeichnungsweise der Magnetkraft bequemt, obgleich sie viele Unsicherheit hinterläfst, wie diefs durch

Digitized by Google

Es ist jedoch zu bemerken, dafs es für diese Versuche nicht nöthig war seine ganze Kraft in Thätigkeit zu setzen, und man nur selten einmal die Hälfte dieser Kraft gebrauchte, da der gröfste Theil von ihnen mit einer viel schwächeren Kraft, selbst mit einem Elemente, ausgeführt werden konnte. Jedes Ende des Elektromagnets trug ein horizontales Stück Eisen, welches wir Polarstück nennen wollen. Diese Polarstücke dienten dazu, der Wirkung des Elektromagnets eine horizontale Richtung zu geben. Zwischen den beiden senkrechten, einander zugewandten Seiten derselben liefs man den diamagnetischen Körper oscilliren. Wir werden diese Seiten Polarflächen nennen. In allen Fällen, welche ich nicht als Ausnahmen bezeichne, habe ich mich rechteckiger Stücke bedient. Zu Anfange meiner Versuche gebrauchte ich cylindrische Stücke; allein diese Gestalt eignet sich weniger zur Entdeckung aller Um-

die von mir in der Sitzung vom 17. Dec. 1847 der Kgl. Gesellschaft mitgetheilten Versuche mit diesem Elektromagnet gezeigt worden ist. Bei diesen Versuchen ermittelte ich das Gewicht, welches der Elektromagnet bei Bewaffnung seiner Pole mit verschiedenen Eisenmassen zu tragen im Stande sey. Bis zu gewissen Gränzen nahm die Tragkraft fast im Verhältnifs der Masse der Armatur zu, allein was wohl unsere Aufmerksamkeit verdient: die Kraft des Elektromagnets, in Gewichten ausgedrückt, folgt nicht demselben Verhältnifs wie die elektromotorische Kraft des galvanischen Apparats, wenn die Armatur in Berührung mit dem Elektromagnet ist und wenn sie sich in einem gewissen Abstand befindet. Bei Berührung war der mittlere Effect eines jeden Elements 712,5 Kilogramm. Aber zwei Elemente vereint gaben nur 0,72 von der Summe der Effecte der einzelnen Elemente; drei Elemente vereinigt gaben nur 0,48, acht 0,26, sechszehn gaben 0,125 von der Summe der einzelnen Effecte, so dafs der Effect von 16 Elementen nur der Doppelte von dem eines einzigen Elements war. Bei 1,33 Mllm. Abstand war der Effect eines Elements nur 0,178 von dem desselben Elements bei Berührung, allein der Effect nahm ganz anders zu mit der Zahl der Elemente; 16 Elemente gaben nun 4 Mal den Effect eines einzigen. Bei 2,225 Mllm. Abstand war der Effect eines Elements nur 0,051 des von ihm beim Contact bewirkten; aber 16 Elemente gaben das 9,4fache vom Effect eines einzigen. Diese Untersuchungen, welche viel Zeit erfordern, werden fortgesetzt werden, sobald es meine übrigen Geschäfte erlauben.

Digitized by Google

stände, die bei diesen Untersuchungen in Betracht genommen werden müssen.

Eine horizontal zwischen den Polarflächen aufgehängte Diamagnetnadel nimmt bekanntlich eine sogenannte aequatoriale, den Polarflächen parallele Lage an; wenn man sie aber ein wenig über die Ränder der Polarflächen hebt, so begiebt sie sich in eine gegen die verlängerten Polarflächen winkelrechte Richtung. Diese Lage ist zugleich axial, allein wir werden in der Folge sehen, dafs es sich hier um die Rechtwinklichkeit gegen die Polarflächen handelt. Diese Erscheinung zeigt sich mit einer merkwürdigen Bestimmtheit, welche diesen Versuch zu vielen diamagnetischen Untersuchungen sehr geeignet macht. Lenkt man die Nadel aus ihrer Rechtwinklichkeit gegen die Flächen ab, so nimmt sie oscillirend dieselbe wieder ein. Die Richtkraft nimmt ab in dem Maafse man sie weiter über die Polarstücke erhebt. Der Versuch wurde mit vielen diamagnetischen Körpern angestellt, mit Wismuth, Bernstein, Perlmutter, Schildpatt, Alabaster, Federkiel, Schwefel, Steinkohle u. s. w.

Die bei diesen Versuchen beobachtete Richtungsänderung verliert sich in dem Maafse als man die Polarflächen weiter von einander entfernt. Bei 17 Mllm. Abstand war die Wirkung zwar noch merkbar, aber bei kleineren Abständen ist sie viel stärker. Als der Abstand bis dahin verringert ward, dafs der diamagnetische Körper nicht mehr zwischen die Polarflächen hineinging, zeigte sich der Theil der Wirkung, der oberhalb der Polflächen stattfindet, d. h. die winkelrechte Lage gegen die Polarflächen, mit vieler Kraft. Hängt man die Diamagnetnadel über dem oberen Rand einer der Polarflächen auf, so nimmt sie gleichfalls die sogenannte axiale, gegen diesen Rand rechtwinklige Lage an, allein mit geringerer Kraft als unter dem Einflufs beider Flächen. Untersucht man die Lage, welche die Nadel über den andern Rändern des Polarstücks annimmt, so findet man, dafs sie überall sich winkelrecht stellt gegen den Rand, dessen Einflusse man sie aussetzt. In den Fällen, wo sie der gleichzeitigen Wirkung beider Ränder ausgesetzt

Digitized by Google

setzt wird, nimmt sie eine intermediäre Lage an. Ueber dem Rand eines Eisenkeils, der mit seiner Grundfläche auf einen der Pole des Elektromagnets gestellt ist, nimmt die Nadel auch die winkelrechte Lage gegen diesen Rand an. Ueber einem cylindrischen Polarstück stellt die mit ihrer Mitte über dem Rand der Polarfläche schwebende Magnetnadel sich winkelrecht gegen diese Fläche; aber in einigem Abstand von dem Rand dreht sie sich und stellt sich winkelrecht gegen die Linie, welche man parallel der Axe in den obersten Theilen der Cylinderfläche ziehen kann. Nimmt man zum Polarstück einen durchbohrten Cylinder und läfst die diamagnetische Nadel parallel der Polarfläche abwechselnd hinab- und hinaufsteigen, so findet man, dafs dieselbe, so wie sie den durchbohrten Löchern gegenüber kommt, die mit den Polarflächen parallele Lage verläfst und die sogenannte axiale Lage annimmt. Zu diesem Versuche bediente ich mich einer nur 16 Mllm. langen Wismuthnadel. Wendet man zwei ähnliche Polarstücke an, so erhält man denselben Effect, aber viel stärker.

Ist die Diamagnetnadel zwischen den Polarflächen aufgehängt, so besitzt sie, übereinstimmend mit den Versuchen der schon erwähnten deutschen Physiker, Magnetpole in transversaler Richtung, so gelegen, dafs der Magnetismus jeder Seite gleicher Art ist wie der des nächsten Pols des Elektromagnets. Die einfachste Weise, sich davon zu überzeugen, ist die von Plücker, welcher zwischen die Polarflächen und ihnen parallel einen kleinen Eisenstab anbringt, getrennt von den Flächen durch einen nicht-magnetischen Körper. Da die Seiten dieses Stabes durch Vertheilung den entgegengesetzten Magnetismus der nächsten Fläche bekommen, jede Seite der Nadel aber gleichen Magnetismus wie die nächste Fläche hat, so oscillirt die Nadel, nun gehalten durch zwei Kräfte, mit einer viel gröfseren Geschwindigkeit als unter dem alleinigen Einflufs der Polarflächen. Hebt man die Diamagnetnadel über ein Polarstück und ändert sie ihre Richtung, so ändern ihre Pole zugleich ihre Lage. Anfangs wurde ich irregeleitet durch

Digitized by Google

mehre Erscheinungen, welche bei der Neuheit der Untersuchung sehr verwickelt scheinen, indefs sehr einfach sind, sobald man das Gesetz derselben aufgefunden hat. Anfänglich glaubte ich die Diamagnetnadel habe, über den Polarstücken, an jedem Ende, den entgegengesetzten Magnetismus von dem des benachbarten Polarstücks; denn der untere Theil eines durch das Stück influencirten Eisenstabs stiefs das über diesem Stücke befindliche Ende der Nadel ab. Diese Wirkung beobachtete ich nicht allein, wenn ich den abstofsenden Pol des Eisens nahe an jede Seite stellte, sondern auch oberhalb und unterhalb. Spätere Versuche haben indefs die Folgerung widerlegt, welche ich aus den ersten Versuchen gezogen hatte. Ich fand, dafs ein nicht zu kleines Eisenstück von dem auf dasselbe einwirkenden Polarstück eine hinlänglich grofse Magnetkraft erhält, um die diamagnetische Materie der Nadel abzustofsen, trotz der Pole, die sie durch die vom Elektromagnet auf sie ausgeübte Vertheilung erhalten hat. Um im vorliegenden Fall die diamagnetischen Pole zu entdecken, mufs man sehr kleine Stücke oder Platten von Eisen anwenden, meistens dürfen sie nur zwei oder drei Grammen wiegen. Um sie besser zu handhaben, liefs ich sie an Zinkplatten oder Holzstücke befestigen. Durch dieses Mittel ist es mir endlich gelungen, mich zu überzeugen, dafs der untere Theil der über einem Polarstück hängenden Diamagnetnadel gleichen Magnetismus hat wie dieses Stück, und der obere Theil den entgegengesetzten. Zuletzt gebrauchte ich zu den Versuchen über diesen Gegenstand eine dünne Eisenplatte von der Gestalt (, befestigt an einem Stück Holz. Als diese Platte auf das Polarstück gebracht ward, hatte sie oben denselben Magnetismus wie dieses Stück und unten den entgegengesetzten. Als die Oeffnung dieser Curve der Nadel gegenüber lag, zog sie dieselbe an; als aber der obere Theil unter oder der untere Theil über der Nadel war, stiefs sie dieselbe ab.

Wenn eine Nadel solchergestalt über einem der Polarstücke schwebt, dafs die Verlängerung einer der senk-

Digitized by Google

rechten Flächen dieses Stücks die Nadel in zwei Theile schneidet, so findet man, dafs die von dem Elektromagnet erzeugten Diamagnetpole sich aufserhalb des Theils erstrekken, welcher sich auf die obere Fläche des Stücks projicirt. Bei den Versuchen, die mit einer 56 Mllm. langen Wismuthnadel gemacht wurden, erstreckte sich diese Wirkung fast 14 Mllm. weit.

Als die Nadel von den verlängerten senkrechten Flächen in zwei gleiche Theile getheilt wurde, fand sich, dafs das vom Polarstück entferntere Ende der Nadel ohne Polarisation war.

Als der Elektromagnet mit beiden, in 48 Mllm. Abstand gehaltenen Polarstücken versehen war, fand ich, dafs dieselbe Nadel diamagnetische Pole in allen ihren Theilen hatte. Die dem Nordpol zugewandte Hälfte von ihr hatte Nordmagnetismus am unteren Rande und Südmagnetismus am oberen. Die andere Hälfte der Nadel besafs durch den Einflufs des Südpols den Magnetismus dieses Pols am unteren Rande und Nordmagnetismus am oberen. Es giebt hier also magnetischen Gegensatz in den beiden Hälften jedes Randes für sich genommen und in jeder Hälfte zwischen den beiden Rändern, dem oberen und dem unteren.

Läfst man den diamagnetischen Körper zwischen den Polarflächen schwingen, so findet man, dafs er seine Schwingungen desto rascher vollzieht, je näher er dem Rande dieser Fläche ist. Bei einem Versuch, bei welchem der Elektromagnet durch 16 Bunsen'sche Elemente angeregt ward und der Abstand der Polarflächen 6 Mllm. betrug, machte eine Wismuthnadel, bei gleichem Abstande von den oberen und unteren Rändern dieser Flächen, 25 Schwingungen in 30 Sekunden, allein im Niveau der Ränder machte sie in derselben Zeit deren 100. Ueber den Polarstücken in der axialen Lage machte die Nadel in derselben Zeit nur 19 Schwingungen. Diese Versuche wurden so oft wiederholt und abgeändert, dafs sie dem oben Gesagten vollkommene Sicherheit verleihen; allein sie wurden noch nicht so

Digitized by Google

weit fortgesetzt, um ein genaues numerisches Gesetz aus ihnen abzuleiten.

Hängt man eine Wismuthnadel mittelst eines Coconfadens horizontal am Ende eines Wagbalkens auf, in der Art, dafs man die Wage heben und senken kann, so findet man, dafs die Nadel desto stärker abgestofsen wird, als sie einem der Ränder der Polarflächen näher ist. Diese Abstofsung macht begreiflich die Nadel steigen, wenn sie den oberen Rändern nahe ist, und sinken, wenn sie den unteren Rändern nahe ist. In der mittleren Lage steigt sie weder noch sinkt sie. Hängt die Nadel über den Polarstücken und folglich in senkrechter Richtung gegen die Ränder der Polarflächen, so wird sie auch abgestofsen, aber viel schwächer als in der sogenannten aequatorialen Lage.

Bisher hat man die diamagnetischen Effecte nur bei den Körpern beobachtet, die von beiden Polen des Magnets abgestofsen werden. Meine Versuche haben gezeigt, dafs ein ähnlicher Effect erzeugt werden kann in den meisten Körpern, die von den beiden Magnetpolen angezogen werden; so dafs diese Körper eine neue Art von diamagnetischen Körpern ausmachen. Man kann diese beiden Klassen durch die Benennungen abstofsbare und anziehbare diamagnetische Körper unterscheiden.

Eine Nadel aus einem vom Magnet anziehbaren Körper, dessen Magnetismus aber nicht gleicher Natur mit dem des Eisens und Nickels ist, zwischen den beiden Polarflächen eines Elektromagnets aufgehängt, nimmt bekanntlich die Stellung an, welche Hr. Faraday axiale nennt; wenn man sie aber über die oberen Ränder steigen oder unter die unteren hinabgehen läfst, so nimmt sie die sogenannte aequatoriale Lage an. Die Körper, bei welchen ich bisher diese Eigenschaft gefunden habe, sind: Platin, Palladium, Iridium, Titan, eine aus 0,825 Zinn, 0,024 Wismuth und 0,108 Eisen bestehende Legirung, Messing, Argentan, Holzkohle, Coaks (rohe Steinkohle gehört zu den abstofsbaren diamagnetischen Körpern) Obsidian, Spatheisenstein, anziehbares Glas, Berlinerblau, Eisenlösungen.

Digitized by Google

Bei den meisten dieser Körper verschwinden die Magnetpole, welche sie unter dem Einfluſs des Elektromagneten erhalten, fast sogleich wie dieser Einfluſs aufhört; indeſs verräth sich ihre Existenz, wenn man die Pole des Magnets schnell wechselt; denn alsdann drehen sich mehre dieser Körper durch einen Halbkreis, wie es eine Magnetnadel thun würde; andere drehen sich nicht ganz, sondern machen Oscillationen, durch welche sich ihr Streben zum Verändern der Lage kund giebt. Allein man findet einige anziehbare diamagnetische Körper, z. B. ein Stück Iridium in meinem Besitz, Holzkohle und Coaks, welche lange Zeit die durch Vertheilung erlangten Pole behalten, dergestalt, daſs man sich durch Versuche mit der Boussole davon überzeugen kann. Die experimentellen Untersuchungen der Erscheinungen, welche diese Körper darbieten, compliciren sich durch diese Dauer der Polarität, allein sie führen uns wahrscheinlich zur Entdeckung der Beziehung zwischen dem Magnetismus und Diamagnetismus.

Wenn man eine aus anziehbarem diamagnetischem Stoff gemachte Nadel über dem oberen, oder unter dem unteren Rand eines Polarstücks aufhängt, so stellt sie sich diesem Rande parallel. Bei dieser parallelen Stellung, welche eben so gut winkelrecht als parallel zur Magnetaxe des Polarstücks seyn oder jede andere mit der Gestalt des Polarstücks verträgliche Richtung haben kann, ist die Anordnung der Magnetkräfte in der Nadel transversal, wie in einem abstoſsbaren diamagnetischen Körper, jedoch mit dem Unterschied, daſs sein unterer Theil entgegengesetzten Magnetismus wie das Polarstück hat, und sein oberer Theil, den von gleicher Natur.

Es ist mir nicht gelungen, das Eisen selbst in den diamagnetischen Zustand zu versetzen. Ein Eisendraht von nur 0,1 Mllm. im Durchmesser nimmt noch eben so gut über als zwischen den Polarstücken die axiale Richtung an, und dieſs mit einer Kraft, die den Coconfaden fast zu zerreiſsen scheint. Man änderte den Versuch dahin ab, daſs man in einen Federkiel, der abstoſsbar ist, ein Stück desselben

Digitized by Google

Eisendrahts von nur 2 Mllm. Länge brachte; aber auch diese Einrichtung wirkte noch ebenso wie das Eisen für sich. Dieselbe Wirkung erhält man auch, wenn man das Stück Eisendraht durch ein sehr dünnes Theilchen Eisenfeilicht ersetzt. Steckt man aber statt des Eisens ein Stück eines in Eisenlösung getauchten Strohhalms hinein, so erhält man die diamagnetischen Wirkungen der anziehbaren Körper. Nickel giebt dieselben Resultate wie Eisen. So müssen Eisen und Nickel im engeren Sinne magnetisch genannt werden. Einige andere Körper können in demselben Falle seyn. Ich vermuthe es vom Kobalt.

Es giebt also eine abnehmende magnetische Progression, welche die eigentlich magnetischen Körper, die anziehbaren und die abstofsbaren diamagnetischen Körper umfafst. Den Magnetismus dieser letzteren kann man als negativ betrachten, wenn man den Magnetismus des Eisens und der anziehbaren diamagnetischen Körper als positiv ansieht.

Die Wirkung, welche die Polarflächen auf die anziehbaren diamagnetischen Körper ausüben, ist, wie dieses auch von den abstofsbaren gilt, stärker, wenn der Körper sich nahe bei den oberen und unteren Rändern, als bei den intermediären Theilen befindet. Ein Stück anziehbares Glas von 27 Mllm. Länge, welches zwischen den Polarflächen, deren Abstand 29 Mllm. betrug, aufgehängt war, so dafs die Enden dieser Nadel nur ein Millimeter von den Polarflächen entfernt blieben, wurde jedesmal 30 Sekunden lang in Schwingung versetzt. Bei einem gleichen Abstand von den oberen und unteren Rändern machte sie nur 4,5 Schwingungen in 30 Sekunden, allein im Niveau der Ränder der Polarflächen machte sie deren 19.

Sobald die Polarflächen diesen Abstand haben, nimmt die Nadel, wenn sie über ihren Rändern schwebt, nicht mehr die sogenannte aequatoriale Lage an. Bei 4,5 Mllm. Abstand machte sie 5,5 Schwingungen, bei 13,5 Mllm. Abstand nur 2,5. Man näherte die Polarflächen bis auf 3 Mllm. Die Nadel, die nun nicht die axiale Richtung zwischen den

Digitized by Google

Flächen annehmen konnte, zeigte indefs ganz das Streben zur Annahme dieser Lage; allein gehoben bis zum Abstand von 2 Mllm. über ihren Rändern, nahm sie die aequatoriale Lage an und machte 18 Schwingungen in 30 Sekunden. Bei 0,3 Mllm. Abstand machte sie 35 Schwingungen. Bei dem kleinsten Abstande, bei welchem sich noch ihre Berührung mit den Polarflächen vermeiden liefs, machte sie 45 Schwingungen.

Man sieht die diamagnetischen Körper, die abstofsbaren wie die anziehbaren, machen in der zu den Polarflächen parallelen Lage mehr Schwingungen als in der winkelrechten. Man mufs jedoch bemerken, wie es schon bei Gelegenheit einer anderen Reihe hier erwähnter Versuche geschehen ist, dafs die Bestimmungen der Zahlen noch nicht bis zu der erforderlichen Genauigkeit getrieben sind, um zur Berechnung ihrer Gesetze zu dienen.

Neuerlich habe ich einige Versuche über den Einfluſs der Wärme auf die diamagnetischen Körper gemacht. Diese Versuche sind noch nicht zahlreich genug, allein sie haben mir gezeigt, dafs einige anziehende diamagnetische Körper, bei erhöhter Temperatur, in die Klasse der abstofsenden diamagnetischen Körper übergehen. Der einzige Körper, der mir diese Wirkung in hohem Grade gezeigt hat, ist das Messing. Meine analogen Versuche mit andern Körpern sind noch nicht entscheidend genug, um hier beigebracht zu werden.

Kopenhagen den 9. Sept. 1848.

XVI. *Bemerkungen über die fixen und die longitudinalen Streifen im Spectrum; von C. Kuhn in München.*

Bei Gelegenheit einer gröfseren Reihe optischer Untersuchungen und Messungen, die ich im August und September 1847 machte, wurden über die Abhängigkeit der fixen

Digitized by Google

Linien im Spectrum vom Stundenwinkel, sowie über die Entstehung der horizontalen Streifen Beobachtungen angestellt, über welche hier einige Bemerkungen mitgetheilt werden sollen, welche mit den von Herrn Knoblauch in Pogg. Ann. Bd. 74, S. 389 mitgetheilten Untersuchungen in Beziehung auf die Longitudinallinien fast einerlei Resultate enthalten. — Das Licht wurde vermittelst eines Heliostaten durch einen Spalt auf ein Prisma reflectirt, welches sich unmittelbar vor dem Fernrohre eines für optische Zwecke eigens construirten Theodolithen befand. Das Instrument war auf einem ungefähr 18 Fufs vom Fensterladen entfernten fixen Postamente aufgestellt, und mit dem Fernrohre wurde das Spectrum beobachtet.

Die Beobachtungen wurden gewöhnlich Morgens 6 Uhr begonnen, und wenn es die Umstände erlaubten, bis gegen Sonnenuntergang fortgesetzt. Auf diese Weise war auch die Möglichkeit gegeben, zuweilen auf die Anzahl der Fraunhofer'schen Linien zu verschiedenen Stundenwinkeln besonders Rücksicht zu nehmen, und es wurden hierzu mehrere Tage verwendet. Wenn nun gleichwohl das Gesetz der Abhängigkeit während dieser kurzen Zeit nicht ermittelt werden konnte, so konnte doch wenigstens die Thatsache festgestellt werden, dafs zu verschiedenen Tageszeiten die Anzahl der fixen Linien veränderlich zu seyn scheint. Ebenso wie durch rothes Glas, welches vor den Spalt gesetzt wurde, im Roth und Orange die Anzahl der Linien vergröfsert wurde, so konnte gegen 5 Uhr Abends eine viel gröfsere Anzahl von Linien in diesen Theilen des Spectrums bemerkt werden. So waren zwischen *A* und *a*, zwischen *a*, *B* und zwischen *C* und *D* Linien bemerkbar, und besonders nahe, ungefähr eine halbe Stunde vor Sonnenuntergang, die man während des Tages unter keinerlei Umständen wahrnehmen konnte. Sehr überraschend war die Erscheinung, wenn man während des ganzen Tages beim heitersten Himmel beobachtete, und plötzlich nahe vor Sonnenuntergang fixe Linien hervortreten sah, die an verschiedenen Tagen stets dieselbe Stellung beibehielten, was aus den gemachten Mes-

Digitized by Google

sungen ganz genau hervorging. Ein zu grelles Licht, besonders wenn die Weite des Spaltes nur merklich grofs war, brachte auch viel weniger Linien hervor, was auch die Messungen zeigten. Uebrigens konnte ich mich auch überzeugen, dafs zwischen *C* und *E* in den Nachmittagsstunden mehr Linien sichtbar waren, als in den Vormittagsstunden, was zwischen *A* und *D* nur am Abend der Fall war. Zwischen *B* und *C* konnte zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen die geringste Anzahl von Linien bemerkt werden. Bei nebellichtem Wetter war die Anzahl der Linien auch gröfser als bei reiner und trockner Luft; jedoch hatte es immer viel Schwierigkeiten, unter solchen Umständen gut zu beobachten. Ich habe eine vollständige Zeichnung des Spectrums bei meinen Beobachtungen entworfen und sorgfältige Messungen damit verbunden, und werde, wenn es mir gegönnt seyn wird, meine Arbeiten unter Anwendung verschiedener Flüssigkeiten ganz zur Vollendung zu bringen, seiner Zeit die Ergänzungen mit den übrigen Untersuchungen folgen lassen.

Was nun die horizontalen Streifen im Spectrum betrifft, so wurden vom Herrn Conservator Dr. Lamont und mir am 9., 10. und 11. August 1847 hierüber genaue Prüfungen angestellt. Wenn die fixen Linien deutlich gesehen wurden, so konnte man nicht immer die horizontalen mit derselben Deutlichkeit wahrnehmen, erst wenn das Ocular verschoben wurde, war eine gewisse Zahl solcher Linien wahrzunehmen. Ebenso konnte man auch sogleich wahrnehmen, dafs nicht immer dieselbe Anzahl solcher horizontaler Linien sichtbar war, und dafs endlich ihre relative Lage sehr veränderlich erschien. Hieraus liefs sich schon der Schlufs ziehen, dafs dieselben nicht im Lichte selbst seyen und am allerwenigsten mit der Natur des Sonnenlichtes in irgend einem Zusammenhange stehen. Diese Annahme wurde alsbald bestätigt, als der Spalt mit einem äufserst feinen Pulver bestreut wurde: es entstanden während des Bestreuens solche horizontale Streifen von sehr grofser Zahl, und verschwanden sogleich wieder, wenn der

Digitized by Google

Spalt möglichst gereinigt wurde; ja es waren sogar äufserst wenig mehr zu bemerken, wenn die Reinigung des Spaltes sehr sorgfältig vorgenommen wurde. Nachdem man so wahrgenommen hatte, dafs von der Reinheit des Spaltes die Anzahl der horizontalen Streifen abhängig sey, wurden auch die Spiegel am Heliostaten möglichst gereinigt, und wirklich wurde jetzt fast ein völliges Verschwinden der horizontalen Streifen herbeigeführt. Die Spiegel wurden sodann mit sehr feinem Pulver bestreut, und es entstanden sogleich eine ungemein grofse Zahl horizontaler Streifen. Aehnliche Versuche wurden nun noch weiter gemacht, und hierzu gaben auch später noch, nämlich gegen Ende September, die sogenannten Herbstfäden, welche sich an die Spiegel anlegten, Gelegenheit. Hieraus liefs sich nun die Entstehung der longitudinalen Streifen erklären, worüber weitere Bemerkungen überflüssig wären, da die Erklärung des Herrn Knoblauch durch seine eigenen Beobachtungen schon an dem oben angeführten Orte gegeben wurde. Noch ist zu bemerken, dafs aufser den horizontalen Streifen zuweilen auch schiefe Streifen sichtbar waren und wieder verschwanden, wenn man die Apparate gehörig reinigte.

Annkofen bei Abensberg am 11. September 1848.

XVII. *Ueber die ursprüngliche Lagerstätte des chrysolithartigen Obsidians; von E. F. Glocker.*

Der chrysolithartige Obsidian (Bouteillenstein, Pseudochrysolith) ist bis jetzt bekanntlich nur in geschiebartigen Stücken mit gefurchter Oberfläche an den Ufern der Moldau bei Moldauthein unweit Budweis im südlichen Böhmen gefunden worden, ohne dafs man seine ursprüngliche Lagerstätte kennt. Sowohl wegen der Form der Stücke als wegen seiner glasartigen Beschaffenheit vermuthete man, dafs er aus Basalt stammen möchte, in welchem auch ein anderes

Digitized by Google

obsidianähnliches Mineral, der Tachylit, vorkommt. Ein dem chrysolithartigen Obsidian ähnlicher dunkel-olivengrüner Obsidian von kugelähnlicher Form ist vor einigen Jahren aus Ostindien nach Paris gelangt und hat besonders dadurch die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, dafs er kleine Höhlungen einschlofs und beim Zerschneiden mit einer starken Detonation zersprang [1]). Auch von diesem grünen Obsidian kennt man das ursprüngliche Vorkommen nicht.

Um so mehr mufste es mein Interesse erregen, dafs im Junius dieses Jahres ein sehr schöner chrysolithartiger Obsidian von vollkommner Kugelform, nahe 6 par. Linien im Durchmesser, mitten in einem gneifsartigen Gestein, welches als loses Stück in der Dammerde lag, (vielleicht von einem der skandinavischen Geschiebe herrührend, die in jener Gegend zerstreut vorkommen), bei dem Dorfe Jackschenau, eine Stunde vom Dorfe Steinau, ungefähr 2 Stunden von Jordansmühle in Niederschlesien, von einem Landmann gefunden worden ist. Dieser Obsidian ist vollkommen durchsichtig und glasartig, von einer Mittelfarbe zwischen lauchgrün und pistaziengrün, wie der böhmische, an der Oberfläche rauh, d. h. mit einer Menge sehr kleiner Vertiefungen und Erhöhungen versehen, auch an der Aufsenseite nicht trübe, sondern fast ebenso klar und glasglänzend wie im Innern. Das Vorkommen dieses Obsidians läfst vermuthen, dafs auch der böhmische chrysolithartige Obsidian aus dem Gneifsgebirge stammen möge, um so mehr, da die Moldau, welche die geschiebartigen Stücke dieses letzteren Obsidians auswirft, im Gneifsgebiete des Böhmerwaldes ihren Ursprung hat.

Schon vor längerer Zeit ist auch in der Gegend von Iglau in Mähren, ganz in der Nähe der böhmischen Gränze, ein grünes glasartiges Mineral, welches mir aber nicht zu Gesicht gekommen ist, gleichfalls in Gneifs eingeschlossen, gefunden worden. Nach der Analogie mit dem schlesischen Vorkommen möchte dieses mährische Mineral auch für Obsidian zu halten seyn.

1) Ann. Bd. 62. S. 287.

Digitized by Google

Alle diese grünen Obsidiane haben übrigens das mit einander gemein, dafs sie sämmtlich in Kugeln oder kugelähnlichen oder auch flachen geschiebeartigen Formen vorkommen. In krystallinschen Gesteinen erscheinen solche rundliche Formen der Mineralien bekanntlich weit seltener, als Krystalle; indessen giebt es doch auch aufser dem grünen Obsidian noch andere Beispiele davon, wie z. B. kugliger edler Granat zuweilen im Gneifs und Diorit, ellipsoidischer Dichroit im Gneifs, ellipsoidischer Spargelstein im Talkschiefer vorkommt u. s. w. In solchen Fällen sind die Gemengtheile des Grundgesteins oft in concentrischen Lagen um die Kugelgebilde herumgelagert.

Breslau den 5. Juni 1848.

XVIII. *Beziehung zwischen dem Elasticitätscoëfficienten der Metalle und deren latenter Schmelzwärme. Latente Wärme des Kadmiums und des Silbers; von C. C. Person.*

(*Compt. rend. T. XXVII. p.* 258.)

Wenn man ein Metall schmilzt, so trennt man die Theilchen, die stark zusammenhingen. Die Wärme hat hier also eine bedeutende Arbeit zu leisten, und man mufs demnach natürlich erwarten, dafs bei den verschiedenen Metallen ein gleicher Wärmeverbrauch eine gleiche Arbeitsgröfse hervorbringe. Der Wärmeverbrauch ist genau die latente Schmelzwärme; man weifs sie zu messen; aber wie ist die erzeugte Arbeit zu messen? Der Verfasser glaubt diese Arbeit, der Trennung der Theilchen, müsse in einer einfachen Beziehung stehen zu der Arbeit, die erforderlich ist, um die Theilchen um eine gewisse Gröfse von einander zu entfernen. Schon wenn man die Elasticitätscoëfficienten der Metalle mit ihrer latenten Wärme vergleicht, bemerkt man eine merkwürdige Proportionalität. Es bedarf der dop-

Digitized by Google

pelten Kraft um das Zink eben so zu verlängern als das Zinn. Es bedarf auch eines doppelten Aufwandes von Wärme um das erstere zu schmelzen. Zu einer gleichen Verlängerung erfordert das Blei fünf Mal weniger Kraft als das Zink, und ebenso erfordert sein Schmelzen fünf Mal weniger Wärme. Dieselbe Proportionalität findet man auch zwischen Zink und Wismuth, wenn man recht krystallisirtes Zink anwendet.

Bezeichnet man demnach mit q, q' die Elasticitätscoëfficienten zweier Metalle, mit l, l' ihre latenten Schmelzwärmen, so hat man, wenigstens angenähert, $q : q' = l : l'$. Natürlich ist diefs Verhältnifs kein strenges; $l : l'$ ist das Verhältnifs der zum Schmelzen eines gleichen Gewichts zweier Metalle erforderlichen Wärmemengen, $q : q'$ dagegen das Verhältnifs der zu einer gleichen Verlängerung zweier gleichen Stäbe, also im Allgemeinen ungleicher Gewichte, erforderlichen Kräfte. Kehrt man zum Gesichtspunkt zurück, von dem man ausgegangen ist, so sieht man, dafs die latente Schmelzwärme proportional seyn mufs, nicht dem Elasticitätscoëfficienten, sondern einer Function dieses Coëfficienten, welche die Arbeit vorstellt, die nöthig ist, um die Cohäsion der in der Gewichtseinheit enthaltenen Theilchen zu zerstören oder wenigstens auf diejenige zurückzuführen, welche noch im flüssigen Zustande vorhanden ist. Die Abschätzung dieser Arbeit führt zu der Formel:

$$\frac{q}{q'}\left\{\frac{1+\frac{2}{\sqrt{p}}}{1+\frac{2}{\sqrt{p'}}}\right\} = \frac{l}{l'}$$

d. h. die latenten Schmelzwärmen stehen im Verhältnifs der Elasticitätscoëfficienten, vermehrt um eine gewisse Gröfse, die von den specifischen Gewichten p und p' abhängt. Diese Formel bewährt sich in der That sehr gut. Für *Zink* und *Blei* hatte man $q : q' = 4{,}80$; die jetzige Berichtigung nach den Dichtigkeiten giebt 5,28; nun hat man $l : l' = 5{,}23$, der Unterschied ist also zu vernachlässigen. Für *Zinn* und *Blei* hat man $l : l' = 2{,}65$ und $q : q' = 2{,}20$; die Berichti-

Digitized by Google

gung giebt 2,42, was den Unterschied wenigstens auf ein Zehntel reducirt. Für *Zink* und *Zinn*, deren Dichtigkeiten gleich sind, ist die Berichtigung 0; auch findet man für sie die Verhältnisse $q : q'$ und $l : l'$ fast gleich, denn man hat $l : l' = 1{,}97$ und, je nach der Beschaffenheit dieser Metalle und ihrer verschiedenen Schwingungsweise, für $q : q'$ die Werthe: 2,00, 2,09, 2,11, welche wenig von 1,97 abweichen.

Für die d'Arcet'sche *Legirung* ist $l : l' = 3{,}68$; die Formel giebt 3,92, ist mithin auch für Legierungen gültig. Bei Anwendung auf *Platin* und *Eisen*, wenn man immer das Zink als Vergleichungspunct nimmt, findet man $l = 38$ für das *Platin*, und $l = 60$ für das *Eisen*, so dafs das Eisen, welches das festeste Metall ist, auch dasjenige ist, welches zu seiner Schmelzung nicht allein die höchste Temperatur, sondern auch den gröfsten Wärme-Aufwand erfordert. Umgekehrt mufs das *Quecksilber*, dessen latente Schmelzwärme so klein ist, eine noch geringere Zähigkeit darbieten als das *Blei*.

Diese Resultate scheinen also mit der Erfahrung übereinzustimmen; um indefs eine strengere Prüfung mit ihnen vorzunehmen, berechnete man nach der Formel die latente Wärme des *Kadmiums* und des *Bleis*. Gerade bei diesen Metallen hat Hr. Wertheim die Elasticitätscoëfficienten mit grofser Genauigkeit bestimmt [1]), weil sie ihrer Beschaffenheit nach sich viel besser dazu eignen als Blei und Wismuth. Darauf hat man die latente Wärme mittelst des Calorimeters gemessen, und die Uebereinstimmung war wirklich merkwürdig, vor allem beim Kadmium, welches bei einer wohl bestimmten Temperatur von 321° C. schmilzt, nicht die Unsicherheiten darbietet, die noch beim Silber übrig bleiben. Nimmt man das Zink zum Vergleichungspunct, so giebt die Formel für das *Kadmium* $l = 13{,}52$ und die Erfahrung 13,66. Für das *Silber* hat man nach der Formel 20,38 und nach dem Versuch 21,07.

Kurz die Formel bestätigt sich bei Zinn, Wismuth, Blei,

1) S. Ergänzungsbd. II. S. 24 u. 28.

Digitized by Google

d'Arcet's Legirung, Zink, Kadmium und Silber, d. h. bei allen der Prüfung unterworfenen Metallen. Daraus kann also geschlossen werden, dafs zwischen dem Elasticitätscoëfficienten der Metalle und deren Schmelzwärme eine solche Relation vorhanden sey, dafs wenn die latente Wärme eines Metalles gegeben ist, die der übrigen Metalle sich durch rein mechanische Versuche ermitteln läfst. Nach dem Ton, den ein Stab beim Schwingen giebt, oder nach dem Widerstand, den er der Verlängerung entgegensetzt, wird man die zum Schmelzen erforderliche Wärme angeben können. Diese anfangs sonderbare Relation ergiebt sich im Grunde als sehr natürlich, wenn man erwägt, dafs der Elasticitätscoëfficent wirklich das Maafs der Molecular-Attraction oder der Cohäsion ist. Ohne Zweifel weifs man nicht genau, worin der Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand besteht; allein man darf immer behaupten, dafs man zum Schmelzen eines Metalls doch eine Adhärenz aller seiner Theilchen überwinden mufs. Es giebt dabei einen Aufwand von lebendiger Kraft und es ist natürlich, dafs der Aufwand von Wärme dem an lebendiger Kraft proportional sey. Die verschiedenen Metalle verhalten sich beim Schmelzen fast wie Maschinen von gleicher Construction, bei welchen ein gleicher Aufwand von Brennmaterial einen gleichen Nutz-Effect bewirkt. Nach den Resultaten von Dulong und Petit findet diefs Gesetz bekanntlich bei den verschiedenen Gasen statt; sie mögen einfach oder zusammengesetzt seyn, so ist doch die aus ihrer Ausdehnung entspringende Arbeit immer proportional mit der dabei verschwindenden Wärme.

XIX. *Untersuchungen über thierische Elektricität; von Emil du Bois-Reymond.*

Unter diesem Titel ist so eben der erste Theil eines Werks erschienen (Berlin, bei G. Reimer), welches die Aufmerk-

Digitized by Google

samkeit der Physiker und der Physiologen in gleich hohem Maafse in Anspruch nimmt, da der Verfasser darin, aufser einer kritischen Zusammenstellung der Leistungen seiner Vorgänger, die Resultate eigner vieljähriger Forschungen auf dem Gebiete der thierischen Elektricität niedergelegt hat. Was die Leser zu erwarten haben, spricht sich am besten in folgenden Worten der Vorrede aus: „Es ist mir, wenn mich nicht alles täuscht, gelungen, jenen hundertjährigen Traum der Physiker und Physiologen von der Einerleiheit des Nervenwesens und der Elektricität, wenn auch in abgeänderter Gestalt, zu lebensvoller Wirklichkeit zu erwekken. Ich weise, in allen Theilen des Nervensystems aller Thiere, elektrische Ströme nach, welche die Nadel eines empfindlichen Multiplicators an die Hemmung zu werfen vermögen. .... Ja ich lehre den menschlichen Körper durch Vermittelung eines Kupferdrahts die Magnetnadel in der Ferne nach Willkühr bald hiehin, bald dorthin ablenken".

In Bezug auf diese letzte Aeufserung fügen wir hier noch eine kürzlich auch der Königl. Akademie gemachte Mittheilung hinzu, von deren Richtigkeit der Verf. uns durch eigene Ansicht zu überzeugen die Güte hatte.

„Bringt man beide Hände auf geeignete Weise in Verbindung mit den Enden des Multiplicators, und spannt die Muskeln des einen Armes an, so erfolgt ein Ausschlag der Nadel, welcher eine in diesem Arme aufsteigenden (von der Hand zur Schulter gerichteten) Strom anzeigt".

„Wird eine Strecke eines Nerven einem elektrischen Strom ausgesetzt, so wirken alle aufserhalb dieser Strecke gelegenen Punkte des Nerven während der ganzen Zeit, dafs der Strom dauert, elektromotorisch nach dem Gesetze der Säule in der Richtung des erregenden Stroms". (P.)

Digitized by Google

1848. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXV.

I. *Vergleichung der Wasserstände des Rheins; von G. Hagen.*

Vor mehreren Jahren wurde in verschiedenen Zeitschriften darauf aufmerksam gemacht, dafs die Wasserstände der meisten Ströme in Deutschland in der kurzen Periode von 20 bis 30 Jahren sich auffallend erniedrigt haben. Man suchte den Grund dieser Erscheinung theils in der Verminderung der Waldungen und theils in der zunehmenden Bodencultur, wodurch der atmosphärische Niederschlag gemäfsigt und die nachhaltige Speisung der Quellen beeinträchtigt wird. Es ist sogar die Besorgnifs angeregt, dafs die bisherigen Erfahrungen bei fernerer Ausdehnung des Ackerbaues in nicht gar langer Zeit eine wesentliche Störung, wo nicht eine vollständige Unterbrechung der Flufsschifffahrt erwarten lassen.

Ich habe bereits bei anderer Gelegenheit nachgewiesen, dafs die Abnahme des Wasserstandes, welche sich aus den Pegel-Beobachtungen ergiebt, nicht nur durch die Abnahme der Wassermenge, sondern auch durch die Senkung des Flufsbettes erklärt werden kann, und dafs der letzte Grund in manchen Fällen der allein gültige ist. Den Beweis dafür lieferten mir die an der Weser bei Minden und Schlüsselburg angestellten Wasserstands-Beobachtungen. Während an beiden Orten dieselbe Wassermenge vorbeifliefst, indem keine namhaften Zuflüsse dazwischen in die Weser treten; so zeigte sich doch bei Minden die erwähnte Abnahme, während bei Schlüsselburg eine solche nicht eingetreten war, vielmehr eine geringe Zunahme des Wasserstandes sich sogar bemerkbar machte. Alle Stromregulirungen, welche die Erleichterung der Schiffahrt bezwecken, wirken vorzugs-

Digitized by Google

weise dahin, die seichten Stellen im Fahrwasser, die nichts anders als natürliche Wehre sind, zu beseitigen, und wenn man nicht durch besonders starke Einschränkung des Stromes den leichteren Abfluſs des Wassers künstlich verhindert, so verschwindet mit jedem Wehre dieser Art auch der Stau, den dasselbe bisher verursacht hatte, oder das ganze Flufsbett schneidet sich tiefer in den Boden ein.

Unter allen Mittheilungen über die Senkung des Wasserstandes ist besonders diejenige wichtig, welche der Rathsherr Merian über die in Basel angestellten Beobachtungen vor etwa 10 Jahren gemacht hat [1]). Derselbe weist nämlich nach, dafs der mittlere Wasserstand des Rheins daselbst in den 10 Jahren

von	1809	bis	1818 . . .	6,873
	1819	„	1828 . . .	6,472
	1829	„	1838 . . .	6,198 Badensche Fufs

betragen habe, dafs also eine ziemlich regelmäfsige Abnahme desselben von durchschnittlich $4\frac{2}{3}$ Preufs. Linien in jedem Jahre stattfinde.

Die längste Reihe von Wasserstands-Beobachtungen im Preufsischen Antheile des Rheins ist in Düsseldorf angestellt; dieselbe umfafst nämlich (mit Ausnahme weniger Tage) schon das Jahr 1800 und geht ohne Unterbrechung bis zur neusten Zeit fort. Sie bezieht sich auf das in der Ufermauer selbst angebrachte Maafs, welches überdiefs mit andern Festpunkten in Verbindung gesetzt ist. Eine Verstellung desselben ist aus diesem Grunde nicht anzunehmen; aufserdem mufs ich aber bemerken, dafs die Beobachtungen grade hier einer sorgfältigen Controle stets unterworfen gewesen sind.

Sodann habe ich auch die in Coblenz angestellten Beobachtungen der folgenden Untersuchung zum Grunde gelegt; dieselben beginnen erst mit dem Jahre 1818, ich habe sie aber deshalb gewählt, weil ich einen möglichst weit stromaufwärts gelegenen Vergleichungs-Punkt zu benutzen wünschte.

1) Poggendorff's Annalen Bd. 57. S. 314 ff.

Digitized by Google

In der beigefügten Tabelle theile ich die mittleren Wasserstände für beide Beobachtungs-Orte und zwar für jedes Jahr mit. Ich bemerke dabei, dafs die Beobachtungen vorschriftsmäfsig an jedem Tage an einer bestimmten Stunde angestellt werden, und nur diese Angaben bei Berechnung des Jahresmittels benutzt sind, wenn auch der Wasserstand in einer andern Stunde höher oder niedriger war.

Zur Ermittelung des Gesetzes über die Aenderungen des Wasserstandes hat Merian, wie auch von Andern geschehen, eine gewisse Anzahl von Jahrgängen zusammengezogen und daraus den betreffenden mittleren Werth des Wasserstandes hergeleitet. Dieses Verfahren ist aber nicht sicher, denn man kann durch die willkührliche Wahl der Gruppirungen eine gröfsere oder geringere Regelmäfsigkeit der Zunahme oder Abnahme darstellen. Um jede Willkühr zu vermeiden, habe ich solche Gruppirungen ganz unterlassen, und unter der Voraussetzung, dafs eine gewisse constante jährliche Zunahme oder Abnahme stattfinde, den Werth derselben aus allen einzelnen Jahresmitteln nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Aus den 48jährigen Düsseldorfer Beobachtungen finde ich diese Gröfse gleich

$$+ 0{,}00551 \text{ Preufs. Fufs}$$

oder etwas über $\frac{3}{4}$ Linien, und zwar positiv. Sie deutet also eine jährliche *Zunahme* des Wasserstandes an. Der wahrscheinliche Fehler dieser Gröfse beträgt aber 0,0105, also nahe das Doppelte ihres Werthes, woher die Wahrscheinlichkeit, dafs überhaupt eine Zunahme oder eine Aenderung stattfinde, sehr geringe ist.

Die während 30 Jahren in Coblenz angestellten Beobachtungen ergeben gleichfalls eine jährliche *Zunahme* des Wasserstandes, und zwar stellt sich dieselbe viel gröfser, als bei Düsseldorf heraus, sie beträgt nämlich

$$+ 0{,}0329 \text{ Preufs. Fufs}$$

oder über $4\frac{3}{4}$ Linien. Der wahrscheinliche Fehler in dieser Bestimmung ist gleich 0,01516 Preufs. Fufs, woher man 5 gegen 1 wetten kann, dafs die bemerkte Zunahme nicht

Digitized by Google

von den, durch die zufälligen Witterungs-Verhältnisse veranlafsten unregelmäfsigen Abweichungen der Jahresmittel herrührt, sondern durch irgend eine andere Ursache herbeigeführt ist. Diese Ursache wäre meines Erachtens in der Verwilderung der Stromstrecke zunächst unterhalb Coblenz zu suchen, wo die ausgedehnten Sand- und Kies-Ablagerungen bei Engers in der letzten Zeit eins der bedeutenden Schifffahrts-Hindernisse auf dem ganzen Rheine gebildet haben, dessen Beseitigung seit mehreren Jahren als dringend nöthig dargestellt ist.

Ich mufs noch darauf aufmerksam machen, dafs in diesen Untersuchungen die Wasserstände der ersten, so wie auch der letzten Jahre einen besonders grofsen Einflufs auf das Resultat haben, und derselbe um so bedeutender ist, je weniger Jahrgänge der Rechnung zum Grunde gelegt sind. Das Jahr 1800 zeichnet sich durch ganz ungewöhnlich niedrige Wasserstände aus, wie dieses auch die von v. Krayenhoff[1]) aufgestellte Tabelle bestätigt. Man könnte vermuthen, dafs die Düsseldorfer Beobachtungen ein ganz anderes Resultat geben würden, wenn sie nicht gerade mit diesem Jahr anfingen. Bei der ausgedehnten Reihe von Beobachtungen ist dieses aber nicht der Fall. Wenn man nämlich das Jahr 1800 ausläfst und nur die Jahre 1801 bis 1847 berücksichtigt, so findet man freilich als wahrscheinlichsten Werth der jährlichen Aenderung eine *Abnahme* von 0,00581 Fufs oder nahe $\frac{5}{6}$ Linien: dieser Werth ist aber vergleichungsweise zum wahrscheinlichen Fehler in der Bestimmung desselben wieder so gering, dafs er nur als Folge der zufälligen Unregelmäfsigkeiten der einzelnen Jahresmittel angesehen werden mufs.

In gleicher Weise haben auch die letzten Zahlen jeder Beobachtungsreihe unverkennbaren Einflufs auf das Resultat, und je nachdem besonders nasse oder besonders trockne Jahre die Reihe beschliefsen, wird man auch verschiedene Werthe der jährlichen Aenderungen erhalten. Man bemerkt

1) *Verzameling van hydrographische en topographische Waarnemingen in Holland.* Amsterdam 1813.

Digitized by Google

aber leicht, dafs dieser Einfluſs um so geringer wird, je gröſser die Beobachtungsreihe ist.

Es ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dafs die zum Grunde gelegten Beobachtungen, die gewifs zu den vollständigsten und sichersten gehören, keine *Abnahme* des Wasserstandes am Rheine nachweisen. Man muſs daher voraussetzen, dafs die ziemlich regelmäfsig fortschreitende Senkung des Wasserstandes bei Basel in jenem Zeitraume allein durch die Beförderung des Abflusses in den unterhalb liegenden Stromstrecken, also wohl vorzugsweise durch die in jener Zeit ausgeführten und ausgebildeten Durchstiche zwischen Rheinbayern und Baden veranlafst ist.

	In Düsseldorf.	In Coblenz.		In Düsseldorf.	In Coblenz.
1800	5,33		1824	11,50	11,45
1801	10,00		1825	8,50	8,99
1802	7,92		1826	6,50	7,37
1803	7,17		1827	9,58	9,81
1804	10,17		1828	8,83	9,21
1805	9,33		1829	8,83	9,15
1806	10,83		1830	8,83	9,12
1807	9,17		1831	11,08	11,04
1808	8,92		1832	6,00	6,88
1809	9,92		1833	8,75	9,28
1810	8,67		1834	7,00	7,65
1811	8,08		1835	7,00	7,95
1812	9,17		1836	8,92	9,33
1813	7,83		1837	9,75	9,90
1814	6,67		1838	9,33	9,02
1815	8,00		1839	8,92	9,46
1816	12,00		1840	8,00	8,78
1817	11,25		1841	9,50	9,89
1818	8,25	8,05	1842	6,75	7,75
1819	6,83	7,85	1843	10,08	10,06
1820	7,75	8,37	1844	9,67	9,99
1821	9,67	9,91	1845	9,42	9,86
1822	6,67	7,66	1846	10,08	10,29
1823	8,08	8,80	1847	8,71	9,09
			Mittel	8,734	9,065

Digitized by Google

II. *Ueber die tägliche Bewegung der magnetischen Declination am Aequator, und die magnetischen Variationen überhaupt. Von Dr. Lamont.*

Vor einiger Zeit hat Hr. Sabine eine Denkschrift [1]) veröffentlicht, worin er über die, vorzugsweise von Arago und A. v. Humboldt, besprochene und für die Theorie sehr wichtige Frage,

> ob es in der Aequatorialzone eine Linie gebe, wo die tägliche Bewegung der magnetischen Declination verschwindet,

eine Entscheidung giebt. Frühere Beobachtungen hatten gezeigt, dafs auf der nördlichen Erdhälfte der Nordpol der Nadel von 8 Uhr Morgens bis 1 Uhr Mittags nach Westen sich bewegt, dann langsam Nachmittags und während der Nacht zurückkehrt; dafs ferner auf der Südhälfte eine ähnliche Bewegung, aber in *entgegengesetztem Sinne*, stattfindet. Man schlofs hieraus, dafs es zwischen der Nord- und Südhälfte eine Linie geben müsse, wo die Nadel weder nach Osten noch nach Westen eine Bewegung habe, also *still stehe*, und zwar wurde vermuthet, dafs diese Linie entweder mit dem Erdäquator oder mit dem magnetischen Aequator zusammenfallen werde. Hr. Sabine giebt nun in der eben erwähnten Denkschrift eine Darstellung der Resultate des magnetischen Observatoriums in St. Helena, und sucht nachzuweisen, dafs in den Monaten Mai bis August die Hauptbewegung Vormittags eine *westliche*, in den Monaten November bis Februar eine *östliche* ist, während die Aequinoctial-Monate einen mittlern Charakter zeigen. Daraus schliefst er, dafs die Aequatorial-Zone überhaupt während der einen Jahreshälfte sich hinsichtlich der magnetischen Bewegungen der nördlichen, während der andern der südli-

1) *On the diurnal variation of the magnetic declination at St. Helena. Phillos. Trans.* 1847. *p.* 51.

Digitized by Google

chen Hemisphäre anschliefse, und dafs eine Linie, wo die tägliche Declinations-Bewegung verschwindet, auf der Erdoberfläche nicht zu finden sey.

Ich habe mit besonderem Interesse die Darstellnng des Hrn. Sabine verfolgt: so sehr ich aber den Scharfsinn dieses verdienstvollen Gelehrten, und seine überwiegende Auctorität im magnetischen Fache anerkenne, so mufs ich doch gestehen, dafs mir hinsichtlich der Schlufsfolgerung Bedenklichkeiten übrig geblieben sind. Für's Erste gebe ich allerdings zu, dafs von 4 Uhr Morgens bis zwischen 6 und 7 Uhr die Bewegung in den beiden Jahreshälften nach verschiedener Richtung geht, mufs aber bemerken, dafs auch bei uns *gerade dasselbe*, wenn gleich nicht in so hervortretendem Maafse, stattfindet. Wenn man z. B. die von mir gegebene graphische Darstellung der Münchener Beobachtungen [1]) ansieht, so bemerkt man sogleich, dafs im Winter, und zwar von October bis April, eine Erhebung um die oben bemerkte Tageszeit stattfindet, während in den übrigen Monaten die Curven um diese Zeit rasch abwärts gehen.

Als die eigentliche Vormittags-Bewegung in St. Helena sehe ich diejenige an, welche im Sommer (d. h. October bis März) von 8 Uhr bis $12\frac{1}{2}$ Uhr und im Winter von $9\frac{1}{2}$ bis 12 Uhr stattfindet, und diese Bewegung ist das ganze Jahr hindurch *östlich*, wie sie vermöge der südlichen Lage von St. Helena seyn soll. Ich nehme, wie man sieht, eine Aenderung in der Zeit der Wendepunkte, d. h. eine *Verspätung des Morgenwendepunktes* im Winter für St. Helena an, analog mit den Verhältnissen, die bekanntlich bei uns die Beobachtung nachgewiesen hat. Will man nicht eine Aenderung der Wendepunkte, sondern mit Hrn. Sabine eine Bewegung für Sommer und Winter in entgegengesetztem Sinne annehmen, so wäre die nothwendige Folge, dafs zur Aequinoctialzeit, d. h. beim Uebergange

1) Resultate der magnetischen Beobachtungen in München während der dreijährigen Periode 1840. 41. 42. (Abhandlungen der II. Klasse der Königl. Baier. Akad. d. Wissensch. III. Bd. S. 673.)

Digitized by Google

von der einen zur andern Bewegung, die Nadel gar keine Variation in den Morgenstunden zeigte. Die Beobachtungen weisen entschieden nach, dafs ein solches Verhältnifs nicht eintritt.

Nach den angedeuteten Grundsätzen könnte ich, wie ich glaube, die Declinations-Variationen in St. Helena mit den bekannten Gesetzen der südlichen Hemisphäre vollständig vereinigen: ich unterlasse indessen, den Gegenstand weiter zu verfolgen, weil diese Betrachtungsweise nach meiner Ansicht nicht geeignet ist, uns zu einer gründlichern Kenntnifs der magnetischen Variationen zu führen. So lange es sich um die Beobachtungen eines einzigen Ortes handelt, erscheint es allerdings zulässig, die Componenten und ihre Variationen nach der gewöhnlichen Weise (*Declination*, *Horizontal-Intensität*, *Inclination*) auszudrücken, so wie man aber die Resultate *verschiedener* Orte vergleicht, also den Magnetismus als Function der geographischen Länge und Breite betrachten will, so ist es zweckmäfsig und jedenfalls zur Auffindung einfacher Gesetze förderlich, *homologe Componenten* zu gebrauchen, was die eben genannten nicht sind. Die einfachsten Componenten [1]) dieser Art erhält man, wenn man die magnetische Kraft und ihre Variationen nach der Richtung des Meridians:

X (nördliche Componente) und δX (Nordvariation), senkrecht auf diese Richtung und horizontal:

Y (westliche Componente) und δY (Westvariation), endlich senkrecht auf den Horizont:

Z (verticale Componente) und δZ Verticalvariation), zerlegt.

Ich habe bei einer andern Gelegenheit hierauf schon hingewiesen [2]), und werde nun die daselbst für München

1) Ich habe Ursache zu glauben, dafs diese Componenten nicht die zweckmäfsigsten sind; gegenwärtig aber, wo so wenige Beobachtungs-Resultate zur Benutzung vorliegen, würde es kaum der Mühe lohnen, andere Componenten zu versuchen.

2) Resultate des magn. Observ. in München 1843. 44. 45. (Abhandl. d. II. Klasse der Königl. Akademie der Wissensch. V. Bd. I. Abth.)

Digitized by Google

dargestellten Resultate mit den analogen Angaben für St. Helena und Toronto zusammenstellen, um zu sehen, welche Folgerungen hinsichtlich der magnetischen Variationen im Allgemeinen, und der Declinations-Variation am Aequator insbesondere darauf begründet werden können. Bei allen Zahlangaben nehme ich als Einheit den zehntausendsten Theil der Horizontal-Intensität des betreffenden Ortes an.

München.

Zeit	Sommer			Winter		
	δX	δY	δZ	δX	δY	δZ
1h Morg.	14,8	9,0	0,0	7,5	2,0	1,0
2	14,3	8,3	0,4	6,7	2,5	1,1
4	13,8	7,4	0,0	7,8	4,3	0,7
6	12,7	3,2	0,5	8,6	4,5	0,4
7	10,5	1,0	1,6	8,6	4,2	0,7
8	6,6	0,0	2,3	7,4	2,7	0,0
9	2,7	2,7	1,8	4,8	2,5	0,4
10	0,3	9,3	1,8	1,8	5,3	1,9
11	0,0	17,5	1,2	0,0	9,6	3,7
12 Mittgs	1,6	24,8	2,7	0,7	13,7	4,2
1	4,4	28,3	4,7	2,0	15,0	5,6
2	6,2	27,2	5,5	2,5	12,9	6,9
3	8,6	23,7	7,1	3,1	9,0	6,0
4	9,9	18,6	7,7	3,5	5,9	7,5
5	11,3	14,5	7,0	3,6	4,9	6,6
6	12,9	12,1	6,5	5,2	3,4	7,3
8	16,0	10,4	4,1	6,3	1,1	1,9
10	16,2	8,5	2,8	8,4	0,0	2,3
12 Mittern.	15,3	8,9	1,9	8,1	1,3	1,4

Toronto.

Zeit	Sommer			Winter		
	δX	δY	δZ	δX	δY	δZ
2h Morg.	9,8	12,3	0,0	7,3	5,8	0,0
4	10,1	10,1	1,5	8,6	4,0	0,8
6	11,5	2,6	5,3	10,1	4,4	1,5
8	7,6	0,0	6,1	8,0	0,0	3,4
10	0,0	15,0	4,6	2,2	3,3	1,1
12 Mittgs.	5,0	29,4	4,9	0,0	16,0	3,8
2	15,9	32,4	10,7	7,1	18,9	7,6
4	21,9	24,8	14,8	12,6	14,1	9,5
6	18,8	17,5	17,1	11,4	7,6	10,7
8	13,6	12,2	13,7	9,6	3,1	10,3
10	11,5	11,5	7,6	8,2	2,0	7,6
12 Mittern.	10,4	11,4	0,8	6,8	5,4	3,4

Digitized by Google

St. Helena.

Zeit	Sommer			Winter		
	δX	δY	δZ	δX	δY	δZ
1h Morg.	0,9	1,5	2,1	1,6	3,3	1,5
2	1,0	2,1	1,8	2,0	3,3	1,2
3	1,4	2,8	1,4	2,7	3,4	1,0
4	1,4	3,3	1,3	3,0	3,1	0,8
5	1,3	3,5	1,5	3,5	2,7	0,6
6	1,8	3,9	1,1	4,4	1,1	0,4
7	2,4	8,0	0,8	5,9	0,0	0,2
8	4,0	11,0	0,4	6,5	3,6	0,0
9	7,4	10,8	0,2	9,3	7,7	0,3
10	11,5	8,7	0,0	11,3	9,8	0,7
11	14,6	5,4	0,6	15,0	10,0	0,5
12 Mittgs.	15,4	3,3	1,0	15,8	9,5	2,5
1	14,3	3,2	2,0	13,9	9,4	3,2
2	11,6	4,2	3,1	10,9	8,2	3,8
3	8,5	5,5	3,9	7,4	6.9	4,0
4	5,4	5,8	4,6	5,5	6,6	4,1
5	3,8	5,0	4,8	3,3	6,6	4,1
6	2'1	3,4	4,6	1,8	5,8	4,2
7	0,9	1,6	4,5	0,8	4,6	3,9
8	0,5	0,3	3,9	0,0	4,0	3,5
9	0,0	0,2	3,3	0,6	2,7	2,9
10	0,1	0,0	3,1	0,4	3,2	2,6
11	0,5	0,3	2,7	0,8	3,0	2,1
12 Mittern.	0,7	0,9	2,3	1,2	3,0	1,9

Constanten.

	München	Toronto	St. Helena
Geograph. Länge	29° 16′ 15″	— 79° 21′ 30″	— 5° 40′ 31″
„ Breite	48 8 45	+ 43 39 35	— 15 56 41
Declination	16° 34′	1° 16′	23° 10′
Horiz. Intensität	1,938	1,612	2,570
Inclination	65° 10′	75° 17′	— 21° 36′
Vertical-Intensität	4,190	6,137	1,017

Wir wollen zuerst die Gröfse der Kraft, wodurch die täglichen Variationen zu Stande gebracht werden, betrachten. Wären die Curven ähnlich, so dürfte man als Maafs dieser Kraft die gröfste Ordinate annehmen, so wie aber die Verhältnisse sind, scheint es zweckmäfsiger, die von den Curven und der Axenlinie eingeschlossenen Flächen, oder, was gleichbedeutend ist, die Summe der Ordina-

Digitized by Google

ten [1]) zu nehmen. Man erhält hiernach folgende Zusammenstellung:

Kraft nach absolutem Maafse.

		Sommer.	Winter.
München.	δX	0,02440	0,01298
	δY	0,02691	0,01117
	δZ	0,00702	0,00690.
Toronto.	δX	0,02195	0,01482
	δY	0,02890	0,01025
	δZ	0,01405	0,00964.
St. Helena.	δX	0,01427	0,01613
	δY	0,01204	0,01573
	δZ	0,00702	0,00657.

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich mehrere wichtige Andeutungen. In München und Toronto sind die Bewegungen im Sommer weit gröfser als im Winter, in St. Helena, also näher am Aequator, ist der Unterschied unbedeutend: daraus können wir folgern, dafs am Aequator selbst das ganze Jahr hindurch die magnetische Kraft in gleicher Stärke wirksam seyn müsse. Man sieht ferner, dafs am Aequator die Nord- und Westvariation kleiner seyn wird, als in höhern nördlichen und südlichern Breiten. Die Vertical-Variation scheint überall nahe gleiche Gröfse zu haben, auch durch die Jahreszeiten nur geringe Modification zu erleiden.

Einen ganz merkwürdigen Umstand nehmen wir an den Bewegungen in St. Helena wahr: die Nord- und Westvariation ist nämlich hier im Winter entschieden gröfser als im Sommer, ganz mit dem Verhalten der nördlichen Beobachtungs-Stationen im Widerspruche.

Betrachten wir nun ferner den täglichen Gang. Die Nordvariation δX hat ihre *Wendepunkte* kurz vor der obern und untern Culmination der Sonne, und zwar ohne bedeutende Modification durch Jahreszeit oder geographische Lage:

1) Ueberall, wo eine Vergleichung der verschiedenen Orte vorkommt, sind nur die Beobachtungen der geraden Stunden berücksichtigt, weil bei Toronto die sämmtlichen, bei München einige ungeraden Stunden fehlen.

Digitized by Google

was aber die *Bewegung* betrifft, so sieht man, dafs in St. Helena eine Zunahme stattfindet, wenn in den nördlichen Orten eine Abnahme ist, und umgekehrt. Daraus dürfen wir, wie ich glaube, die Regel ableiten:

dafs die Nordvariation in der nördlichen, wie in der südlichen Erdhälfte nach ähnlichen Gesetzen, aber in entgegengesetztem Sinne stattfinde,

woraus dann folgt, dafs am Aequator die Nordvariation verschwindet.

Die Vertical-Variation δZ hat an sämmtlichen Beobachtungs-Stationen ihre Wendepunkte in den Morgen- und Nachmittags-Stunden, und zwar treffen diese etwas später im Winter als im Sommer ein: die Bewegung geschieht überall in gleichem Sinne. Daraus folgt die Regel:

dafs die Vertical-Variation in der nördlichen wie in der südlichen Hemisphäre nach demselben Gesetze sich richtet.

Am wenigsten einfache Regelmäfsigkeit bemerkt man bei der Westvariation δY, sey es, dafs man die Jahreszeiten oder die geographische Position zunächst in's Auge fafst. Ein charakteristischer Umstand hier ist, wie mir scheint, das Verhalten der Wendepunkte im Sommer und Winter. Wenn man z. B. die Variation in München betrachtet, so zeigt sich im Sommer eine tiefe Einbeugung — ein Wellenthal — um 8 Uhr Morgens: im Winter bleibt auch noch im Allgemeinen die Form übrig, aber das Wellenthal ist offenbar zum Theil durch eine neue Welle ausgefüllt, die in dem Maafse hervortritt, als die südliche Declination der Sonne zunimmt. Diefs brachte mich zuerst auf die Vermuthung, dafs die Westvariation aus *zwei Wellen* von verschiedener Gestalt bestehe, die nach Jahreszeit und geographischer Lage verschieden auftreten. Eine nähere Vergleichung der Hypothese mit den bisher bekannten Beobachtungs-Ergebnissen zeigte, dafs man die eine Welle der nördlichen, die andere der südlichen Erdhälfte zutheilen müsse; dafs ferner, wie es ganz der Natur der Sache angemessen ist, die Nordwelle in der nördlichen, die Süd-

Digitized by Google

welle in der südlichen Erdhälfte stärker hervortritt; dafs endlich die Gestalt der Wellen stets sich ungefähr gleich bleibt, die Gröfse aber zunimmt in dem Maafse, als die Sonne die entsprechende Erdhälfte stärker erwärmt.

Unter den verschiedenen Umständen, welche der Hypothese zur Stütze dienen können, hebe ich Folgendes als besonders bemerkenswerth hervor:

Besteht wirklich die magnetische Bewegung aus zwei Wellen von verschiedener Form, die blofs in ihrer Gröfse durch die Sonne modificirt werden, so folgt daraus, dafs die *Eigenthümlichkeiten* unserer Sommer-Bewegung nicht in der Sommer- sondern in der Winter-Bewegung (d. h. in der gleichzeitigen Bewegung) von St. Helena sich darstellen müssen: gerade diefs ist es nun, was die nähere Betrachtung der obigen Tabelle unzweideutig lehrt, und zwar finden wir, während die Sonne nördlich ist, eine fast vollkommene, während sie südlich ist, eine wenigstens befriedigende Uebereinstimmung sämmtlicher Variationen. Dafs in letzterem Falle die Uebereinstimmung geringer seyn werde, ist deshalb zu erwarten, weil in Toronto und München die Welle, welche der südlichen Hemisphäre zugehört, wenig Einflufs ausübt.

Mit dem Gesagten läfst sich auch der oben schon angeführte Umstand, dafs in St. Helena die Winter-Bewegung gröfser ist, als die Sommer-Bewegung, leicht vereinbaren, und ist dahin zu deuten, dafs die Nordwelle, an absoluter Gröfse, die Südwelle übertrifft.

Will man nun in dieser Untersuchung weiter gehen, und die beiden Wellen von einander trennen, so fehlt dazu vorläufig noch die nöthige Grundlage. Um indessen zu zeigen, wie sich die Verhältnisse etwa gestalten möchten, will ich annehmen, dafs die Variationen am Aequator dieselben sind, wie in St. Helena, und daraus wenigstens hypothetische Formeln für die Nord- und Südwelle ableiten:

Digitized by Google

West-Variation am Aequator (St. Helena).

(die Horizontal-Intensität ist = 10000 gesetzt).

Monat	Morgens. 2h	4h	6h	8h	10h	12h	Abends. 2h	4h	6h	8h	10h	12h
1843												
Januar	2,6	4,2	5,1	11,0	8,5	4,0	6,5	5,5	4,3	0,8	0,0	0,8
Februar	1,0	2,1	2,9	11,7	10,1	2,9	2,5	4,4	3,3	0,8	0,0	0,3
März	1,1	1,4	1,0	10,2	10,9	4,6	3,7	4,7	2,1	0,6	0,0	0,6
April	1,1	1,0	0,3	6,7	8,3	7,9	6,3	5,4	2,8	1,2	0,9	0,0
Mai	1,8	1,6	0,0	2,5	10,2	9,4	7,5	5,2	4,7	3,1	2,1	1,8
Juni	1,9	1,6	0,1	0,0	8,2	9,5	7,0	6,5	5,7	3,6	2,6	1,9
Juli	2,1	2,1	0,5	0,0	7,8	8,2	6,8	5,5	5,6	3,7	2,4	2,0
August	3,1	2,9	0,0	0,6	9,3	11,3	8,7	5,3	5,6	3,6	3.0	2,8
September	3,8	3,7	0,0	4,2	9,2	8,6	7,3	5,8	4,6	2,9	2,6	3,1
October	2,4	3,0	2,2	9,5	6,9	1,0	2,0	6,1	4,8	0,8	0,0	1,2
November	2,8	4,2	5,8	12,0	7,7	3,2	4,3	6,8	3,4	0,7	0,0	1,1
December	2,8	4,2	6,3	12,0	8,2	4,3	6,0	7,0	7,8	0,8	0,0	1,1

Die Gröfse der beiden Wellen wird zu- oder abnehmen, wie sich die Sonne nördlich oder südlich vom Aequator entfernt: ich nehme an, dafs die Zu- und Abnahme dem Sinus der Sonnen-Declination ... δ ... einfach proportional sey. Unter dieser Voraussetzung und mit Rücksicht sowohl auf die obigen Beobachtungs-Data als auch auf die Andeutungen, die sich aus der Vergleichung von St. Helena, München und Toronto ergeben, finde ich für die Gestalt der beiden Wellen folgende muthmafslichen Ausdrücke:

Zeit.	Welle der nördl. Erdhälfte	Welle der südl. Erdhälfte.
2h Morg.	2,2 + 4,0 sin δ	1,3 — 1,6 sin δ
4	0,6 + 0,8 „	0,6 — 1,2 „
6	0,5 + 0,4 „	2,8 — 6,0 „
8	0,0 + 0,0 „	8,1 — 14,8 „
10	3,2 + 7,6 „	6,8 — 5,4 „
12 Mittgs	7,2 + 12,4 „	0,0 — 0,0 „
2	6,4 + 9,6 „	0,6 — 1,6 „
4	6,0 + 5,6 „	1,0 — 4,0 „
6	4,0 + 6,4 „	1,4 — 1,6 „
8	1,9 + 8,2 „	1,0 — 0,8 „
10	1,6 + 7,2 „	0,9 — 0,8 „
12 Mittern.	2,0 + 6,2 „	0,8 — 2,0 „

Berechnet man hiernach die stündlichen Variationen und vergleicht (nach Hinzufügung der entsprechenden Constan-

Digitized by Google

ten die einzelnen Zahlen mit den der obigen Tabelle, so ergeben sich folgende Differenzen:

unter 0,3 . . .	71
von 0,3 bis 0,9 . . .	52
über 0,9 . . .	21

Eine namhafte Abweichung kommt blofs bei der Stunde 8 Uhr Morgens vor.

Die Gröfse der Welle in den einzelnen Monaten mufs, wie ich oben bemerkt habe, nach einem zusammengesetzten Verhältnisse der Sonnen-Declination und geographischen Breite sich ändern, und zwar ist es wahrscheinlich, dafs für nördliche Punkte die Südwelle, und für südliche die Nordwelle mit einem Factor multiplicirt werden mufs, der ihren Einflufs vermindert. Näheres darüber festzusetzen, ist indessen für jetzt nicht möglich.

Da in der obigen Berechnung auf die geographische Breite keine Rücksicht genommen wurde, obwohl St. Helena schon ziemlich weit vom Aequator entfernt ist, so läfst sich nur eine *approximative* Uebereinstimmung der Rechnung und Beobachtung erwarten: die gröfsten Differenzen treten in den Monaten hervor, wo die Sonne ihrem südlichsten Stande nahe ist, was man bei genauerer theoretischer Betrachtung der Verhältnisse sehr begreiflich finden wird. Im Allgemeinen ist übrigens die Uebereinstimmung doch so grofs, dafs ich keinen Zweifel an der Möglichkeit, die Beobachtung durch zwei Wellen unter den oben angedeuteten Bedingungen darzustellen, hegen kann: ich halte mich sogar für berechtigt, die *wirkliche Existenz* solcher Wellen anzunehmen, obwohl ich nicht in Abrede stelle, dafs man den Formeln eine andere physische Deutung geben könnte.

Nachdem wir ein solches Resultat hinsichtlich der Westvariation erlangt haben, so liegt natürlich die Vermuthung nahe, dafs auch die übrigen Variationen durch eine doppelte Welle erzeugt werden [1]). Die genauere Ansicht unserer obigen Tabelle scheint auch diefs anzudeuten, es lohnt

1) Der oben ausgesprochene Satz, dafs die Nordvariation am Aequator verschwinde, könnte hiedurch einigermafsen modificirt werden.

Digitized by Google

sich aber nicht der Mühe die Untersuchung weiter fortzusetzen, bis mehrere Beobachtungs-Data vorliegen, aus denen über sonstige Verhältnisse, namentlich auch darüber, ob die Wellen, indem sie um die Erde herumgehen, ihre Gestalt nach der geographischen Länge modificiren, entschieden werden kann.

Es dürfte, wie ich glaube, nicht unzweckmäfsig seyn, hier in Erinnerung zu bringen, dafs, sobald es darauf ankommt, eine *genaue* Untersuchung des Sonnen-Einflusses vorzunehmen, die Monatmittel, wie sie in den verschiedenen Beobachtungs-Sammlungen sich vorfinden, aus mehreren Gründen nicht angewendet werden können.

Für's Erste unterliegt es keinem Zweifel, dafs die tägliche Bewegung, so wie sie die Beobachtungen gaben, als die Summe *zweier* Bewegungen betrachtet werden mufs [1]), wovon die eine — *die Aequatorial-Bewegung* — der Sonnenwirkung zuzuschreiben ist, die andere — *die Polar-Bewegung* — eine ganz von der Sonne verschiedene, beständig und alle Tage, aber ungleich stark, wirkende Quelle hat. Vor Allem mufs also, um den Sonnen-Einflufs rein darzustellen, die Polar-Bewegung ausgeschieden werden. Wenn Einige anfangs geglaubt haben, dafs man zu diesem Behufe in den monatlichen Mitteln blofs die grofsen Störungen weglassen dürfe, so mufs, nach den jetzt vorliegenden Bestimmungen, entschieden eine solche einfache Ausscheidung als ungenügend erkannt werden: nur durch die Combination von Beobachtungen aus Aequatorial- und Polar-Gegenden [2]) dürfen wir hoffen, zum Zwecke zu gelangen

1) Siehe „*Voyages en Scandinavie etc. en* 1838, 39 *et* 40 *sur la Corvette Recherche; Magnétisme terrestre par M. M. Lottin, Bravais etc.*" S. 486 u. ff., dann meine oben schon angeführten „Resultate des magn. Observ. in München 1843, 44 u. 45. S. 32 u. ff.

2) Die Polar-Bewegung nimmt gegen die Pole hin sehr schnell zu, die Aequatorial-Bewegung scheint sich nahe gleich zu bleiben. Auch scheint es, nach den von mir gewonnenen Bestimmungen (Result. d. magn. Observ. in München 1843, 44 u. 45. S. 33—36), dafs im Sommer und Winter die Gröfse der Polarwelle gar nicht oder nicht beträchtlich ver-

Digitized by Google

langen und hiezu sind die bisher vorliegenden Beobachtungen weder vollständig noch zahlreich genug.

Aufser dem eben erwähnten Umstande giebt es noch einen zweiten, der bewirkt, dafs die Beobachtungs-Reihen, wie sie gegeben sind, nicht den reinen Sonnen-Einfluſs darstellen; ich meine die Unsicherheit der Temperatur-Correction. In den meisten Fällen, namentlich bei den oben angeführten Beobachtungen von Toronto und St. Helena, sind die Temperatur-Coefficienten der Bifilar-Magnete mit kaltem und warmen Wasser so bestimmt, dafs man der Temperatur jedesmal Zeit liefs, bis zur Mitte des Stabes zu gelangen. So richtig die Methode an und für sich den Temperatur-Coefficienten giebt, so ist das Resultat doch nicht anwendbar, wenn man die Beobachtungen des Bifilars corrigiren will, weil der Temperatur-Wechsel der umgebenden Luft, der durch das Thermometer angegeben wird, nicht bis zur Mitte des Stabes hineindringt. In der That läfst sich durch Beobachtungen entschieden nachweisen, dafs, wenn man die Coefficienten in obiger Weise bestimmt, die Correctionen wenigstens um $\frac{1}{5}$ *zu grofs* werden. Dafs diefs auf die Form der Curven einen nicht unbeträchtlichen Einfluſs ausüben müsse, ist leicht begreiflich.

Es gäbe zwar noch andere fremdartige Einflüsse, die bei den Beobachtungen einwirken, und behufs einer *ge-*

schieden ist. Nach diesen Criterien mufs die Ausscheidung versucht werden. Ich glaube hier noch bemerken zu dürfen, dafs es, um die eben angedeutete Ausscheidung durchführen zu können, vor Allem nöthig ist, jeden Monat in zwei Gruppen zu trennen, so dafs die eine Gruppe die Störungstage (oder überhaupt die Tage mit gröfseren Abweichungen), die andere die ruhigen Tage enthalte: von jeder Gruppe müssen dann die arithmetischen Mittel für jede Stunde genommen werden. Es wäre zu wünschen, dafs hierauf schon bei Herausgabe der Beobachtungen Rücksicht genommen würde, um so mehr, als es nahe dieselbe Mühe macht, ob man für den Monat im Ganzen (wie es gewöhnlich geschieht), oder für die zwei Gruppen, woraus der Monat besteht, die Mittel berechnet. Die Mittel für den *ganzen* Monat, bei sehr nördlich oder südlich gelegenen Stationen, z. B. bei Sitka, bieten so gewaltige Unregelmäfsigkeiten dar, dafs sie, wie ich glaube, gar keine Anwendung finden können.

Digitized by Google

nauen Untersuchung des Sonnen-Einflusses zu entfernen wären; ich unterlasse aber deren Aufzählung, weil das Vorhergehende schon hinreicht, um begreiflich zu machen, dafs man vorläufig Lehrsätze und Gesetze, welche eine *ziemlich nahe* Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen, gelten lassen darf. Ich glaube, dafs die oben von mir abgeleiteten Sätze als solche anzusehen seyn möchten und wenigstens bei der weitern Untersuchung als vorläufige Grundlage dienen können.

Die Anwendung derselben auf die Eingangs erwähnte Discussion, hinsichtlich der täglichen Declinations-Variation in der Aequatorial-Zone, bietet keine Schwierigkeit dar. Es folgt daraus, dafs die tägliche Bewegung der Declination nirgends in der Aequatorial-Zone verschwindet, dafs sie ferner aus zwei verschiedenen Wellen zusammengesetzt ist, welche in gleicher Form, wie bei uns, aber in verschiedener Gröfse auftreten.

III. *Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen;*
von Hrn. N. de Senarmont.

(Zweite Abhandlung. Schlufs von S. 62.)

Krystalle des prismatischen Systems[1]).

Die folgenden Versuche wird man weder so vermannigfacht, noch so entscheidend finden als sie seyn sollten. Ich habe mir nämlich nur einige der Substanzen in so reinen und homogenen Krystallen verschaffen können, dafs sie sehr günstige Resultate versprächen. Als Beispiele erwähne ich den Arragonit und die isomorphen Carbonate,

1) *Cristaux du système prismatique, rhomboïdal ou rectangulaire, droit.*

Digitized by Google

den Anhydrit und den Salpeter; viele andere trifft man meistens in zu kleinen Stücken an. Der Schwefel zerbröckelt bei der ersten Erwärmung, und andrerseits gaben mir Schwerspath und Topas nur zweifelhafte Resultate.

Schwerspath. — Ich operirte mit Platten eines klaren und blonden Schwerspath aus der Auvergne, parallel die einen der Basis, die andern den Seitenflächen des rhomboïdalen Prismas. Ihre Dicke betrug 1 bis 1,25 Millm.; die übrigen Dimensionen waren sehr verschieden, weil die Leichtigkeit der Spaltbarkeit diese Platten ungemein zerbrechlich machte. Die isothermen Curven sind beinahe kreisrund; vielleicht, dafs sie eine Neigung haben sich im ersten Falle parallel der grofsen Diagonale der Base, und im zweiten parallel dieser Basis selbst zu verlängern.

Topas. — Aus farblosen und vollkommen homogenen brasilianischen Topasgeschieben liefs ich drei Platten schneiden, die erste parallel der Spaltbarkeit und der Basis des Prismas, die beiden andern winkelrecht auf dieser Basis, und zwar gerichtet die eine nach der kleinen, und die andere nach der grofsen Diagonale. Diese drei Platten sind $0^{mm},75$ dick und regellos rechteckig; ihre kleinste Dimension beträgt etwa 15 Millimeter. Der Topas leitet die Wärme ziemlich gut und daher mufs man sie etwas schleunig anwenden.

Auf der Platte der Spaltbarkeit zeigt sich die Curve immer etwas verlängert in der Ebene der optischen Axen oder parallel der kleinen Diagonale der Base. Die Ellipticität, obwohl recht erkennbar, ist indefs sehr schwach, und die Curven waren zu klein, um mit einiger Genauigkeit gemessen werden zu können. Auf der zweiten Platte scheint die Curve etwas verlängert parallel der Spaltbarkeit; auf der dritten ist sie fast kreisrund, vielleicht findet in demselben Sinne eine geringe Verlängerung statt.

Das isotherme Ellipsoïd scheint also drei ungleiche Axen zu haben, die gröfste parallel der kleinen Diagonale der Base, die mittlere parallel der grofsen Diagonale, und die kleinste parallel der vertikalen Kante des Prismas. Der

Digitized by Google

Versuch ist weniger unsicher als beim Schwerspath, ist aber nicht deutlich genug, um entscheidend zu seyn.

Arragonit. — Ich habe zwei Arragonitplatten schneiden lassen, die erste ist parallel der Basis des rhomboïdalen Prismas, zwei Millimeter dick, und aus mehreren hemitropisch verwachsenen Krystallen zusammengesetzt. Die gröfste Stelle hat ungefähr 8 Millimeter Weite; in ihrer Mitte ist sie durchbohrt. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren gröfster, der kleinen Diagonale paralleler Durchmesser sich zum kleinsten verhält wie 122 : 100.

Die zweite Platte ist parallel einer der vertikalen Seitenflächen des rhomboïdalen Prismas, hat $2^{mm},5$ Dicke und fast rechteckige Gestalt, 15 Mllm. auf 11 in Seite. Die isothermen Curven sind schwach elliptisch, ihre grofse Axe parallel der senkrechten Kante. Wegen der Blasen (*glaces*), welche die Wärme in der Platte erzeugt, sind diese Ellipsen nicht sehr regelmäfsig. Das Verhältnifs der Durchmesser wurde daher nicht gemessen.

Bournonit. — Aus einem Bournonit-Krystall liefs ich drei Platten schneiden, die eine parallel der rhombischen Basis, die beiden anderen winkelrecht auf derselben, und respective parallel deren Diagonalen. Der ziemlich voluminöse Krystall war auf seinem Umfang gefurcht, und als man die der Basis parallele Platte abschnitt, zeigte er sich zusammengesetzt aus einer Menge verwachsener Krystalle, die selbst einige longitudinale Höhlungen enthielten. Diese Prismen schienen übrigens ohne Hemitropie zusammengewachsen, denn die schiefen Endflächen waren glatt (*nettes*) und ganz eben. Nichtsdestoweniger folgt daraus, dafs die Substanz nicht vollkommen homogen war.

Die der Basis parallele Platte ist ganz regelmäfsig $2^{mm},25$ dick und im kleinsten Durchmesser 17 Millimeter. Die isothermen Curven sind fast kreisrund, haben jedoch eine ziemlich deutliche Neigung sich parallel einer der Diagonalen zu verlängern. Ich will nicht entscheiden nach welcher, weil ich ihre beiden rechtwinkligen Richtungen zwar auf einer Seite der Platte angezeichnet hatte, aber der

Digitized by Google

Schliff der andern Seite den Umrifs fortgenommen und die Merkpunkte, welche sie von einander unterschieden, dadurch verschwunden waren.

Die der grofsen Diagonale paralle Platte ist 3mm,75 dick, rechteckig, 13 Millimet. gegen 17, und die längeren Seiten sind parallel der Höhe des Prismas. Die Ellipticität der Curven ist sehr deutlich. Der gröfsere, der längeren Seite der Platte parallele Durchmesser verhält sich zum kleineren wie 131 zu 100, nach dem Mittel aus fünf Versuchen.

Die der kleinen Diagonale parallele Platte ist 2 Mllm. dick, ein unregelmäfsiges Rechteck von 11 und 28 Mllm. Die längeren Seiten sind der Höhe des Prismas parallel. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren gröfserer Durchmesser dieser Höhe parallel ist. Das Verhältnifs der Durchmesser ist 1,29; Mittel aus 5 Versuchen.

Hieraus folgt, dafs auf der der Basis parallelen Platte der grofse Durchmesser in der Richtung der kleinen Diagonale liegen müfste; allein die ungleiche Dicke der Platten, der etwas verschiedene Durchmesser der in sie gebohrten Löcher, hindern die volle Vergleichbarkeit der Versuche und erlauben somit nicht zu entscheiden, welche Richtung die übrigens nicht sehr beträchtliche Abplattung habe.

Das isotherme Ellipsoïd des Bournonits ist im Sinne der Höhe des Prismas verlängert, und die beiden andern Hauptdurchmesser sind unter sich an Länge wenig verschieden und liegen in Richtung der beiden Diagonalen der Basis.

Schwefelantimon. — Die erste Platte desselben ist parallel der Basis des rhomboïdalen Prismas, hat eine unregelmäfsig dreiseitige Gestalt, 5 Mllm. in Dicke und 8 Mllm. im kleinsten Durchmesser. Die isothermen Curven sind Ellipsen, verlängert parallel der Spaltbarkeit. Das Verhältnifs der Durchmesser ist 1,28; Mittel aus 5 Versuchen.

Die zweite Platte ist winkelrecht auf der Basis und parallel der Spaltbarkeit. Ich operirte mit drei verschiedenen Platten von 0mm75, 1mm,0 und 1mm,25 Dicke und sehr nahe rechteckiger Gestalt, die eine 15 Mllm. auf 7, die andere

Digitized by Google

15 Mllm. auf 10, die dritte 17 Mll. auf 12. Die Oberflächen der ersten und dritten sind mit Smirgel matt geschliffen. Die isothermen Curven sind Ellipsen, stark verlängert parallel der senkrechten Kante des Prismas. Durch das Mittel aus fünf Versuchen fand sich das Verhältnifs der Durchmesser bei den matten Platten zu 1,44 und 1,40 und bei der spiegelnden zu 1,45.

Die dritte Platte ist winkelrecht, sowohl auf der Basis als auf der leichten Spaltbarkeit, sie bildet ein Rechteck von 10 und 7 Mllm. und hält $5^{mm},5$ in Dicke. Die isotherme Curve ist parallel der senkrechten Kante des Prismas sehr verlängert. Das Verhältnifs der Durchmesser ist 1,81; Mittel aus 5 Versuchen.

Das isotherme Ellipsoïd des Schwefelantimons hat also seinen gröfsten Durchmesser parallel der senkrechten Kante des Prismas, seinen mittleren parallel der Spaltbarkeit oder der kleinen Diagonale der Basis und seinen kleinsten parallel der grofsen Diagonale. Die Ellipticität ist sehr beträchtlich; aus Messungen an der ersten und zweiten Platte ergiebt sich für das Durchmesser-Verhältnifs bei der dritten 1,83, eine Zahl, die der durch directe Beobachtung gefundenen 1,81 sehr nahe kommt.

Diesen Versuchen habe ich neuerlich einige über den Staurotid aus der Bretagne und den Pinit aus der Auvergne hinzugefügt.

Staurotid. — Aus einem anscheinend einfachen Krystall liefs ich drei Platten schneiden. Die erste, der Basis parallele, hat die Gestalt einer, an den beiden scharfen Winkeln abgestumpften Raute, deren kleinste Diagonale 17 Mllm. beträgt. Die Platte ist $2^{mm},25$ dick, wohl polirt und zeigt durchscheinende Parthien von schönem Roth. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren gröfster Durchmesser parallel ist der kleinen Diagonale der Basis. Die zweite Platte ist winkelrecht auf dieser Basis und parallel deren kleiner Diagonale; sie bildet ein Rechteck von 16 und 19 Mllm., hat $2^{mm},25$ Dicke; ihre Politur ist weniger vollkommen, sie ist ganz opak. Diese Platte stammt von einem Ende des

Digitized by Google

Krystalls. Die isotherme Curve ist schwach elliptisch, ihr gröfster Durchmesser parallel der Höhe des Prismas. Die dritte Platte ist senkrecht auf der Basis und parallel deren grofser Diagonale; sie bildet ein Quadrat von 22 Mllm. Seite, und 2 Mllm. Dicke; sie stammt aus der Mitte des Krystalls und hat eine noch weniger vollkommene Politur. Obwohl der Krystall einfach erschien, liefs sich doch leicht eine rechteckige Verwachsung erkennen, so dafs die Platte in Wirklichkeit aus vier nach den Diagonalen des Quadrats an einander gewachsenen Krystallen bestand. Es wurden drei Löcher eingebohrt, das eine im Durchschnitt der Zwillingsebenen, die beiden andern in zwei verschiedenen Krystallen. Ringsum das centrale Loch zeigen die isothermen Curven *Kniebrüche* (*jarrets*), entsprechend der Vereinigung der verwachsenen Krystalle; ringsum die beiden anderen Löcher sind sie elliptisch; aber die gröfsten Durchmesser dieser Ellipsen, die den Höhen der Krystalle parallel liegen, sind wie diese rechtwinklich auf einander.

Am Staurotid wurde keine Messung gemacht, da die Structur der Krystalle nicht regelmäfsig genug erschien, um genaue Resultate zu geben. Defsungeachtet ist klar, dafs die gröfste Leitungsfähigkeit nach der Höhe des Prismas gerichtet ist, und die mittlere und kleinste respective nach der kleinsten und gröfsten Diagonale der Basis.

Pinit. — Aus einem Pinitkrystall liefs ich zwei Platten schneiden, die eine parallel der Basis, die andere einer ziemlich markirten Applattung, welche dieser Krystall zeigte. Die Oberfläche war zu uneben, um genau die verschiedenen Flächen der Grundgestalt zu erkennen; defsungeachtet scheinen diese Applattung und die beiden andern ziemlich grofsen Flächen das rechteckige Prisma zu bilden.

Die erste Platte, $1^{mm},75$ dick, ist ein an den Ecken abgerundetes Rechtseit von 18 Mll. auf 12. Die zweite, $1^{mm},5$ dick, ist ein Rechtseit von 18 Mll. auf 7; ihre kleine Seite ist parallel der Höhe, ihre lange Seite der langen Seite der ersten Platte. Diese Platten sind schlecht polirt; das Marmorirte ihres Ansehens beweist den Mangel an Homo-

Digitized by Google

genität des Krystalls. Auf der der Basis parallelen Platte ist die isotherme Curve unregelmäfsig elliptisch mit grofsem Durchmesser parallel der kleinen Seite des Rechtecks. Auf der anderen Platte ist die isotherme Curve auch eine unregelmäfsige, anscheinend noch mehr verlängerte, Ellipse, deren grofser Durchmesser parallel ist der Höhe des Prisma. Das isotherme Ellipsoïd hat also seinen grofsen Durchmesser parallel der Höhe der Grundform, und den kleinen und mittleren Durchmesser parallell den Kanten der Base.

Aus diesen letzten Versuchen ist zu schliefsen, dafs bei den Krystallen des rechtwinklich oder rhombisch prismatischen Systems die Hauptaxen der Leitungsfähigkeit oder, mit andern Worten, die Hauptdurchmesser des isothermen Ellipsoïds ungleich sind, und parallel im ersten Falle den drei rechtwinklichen Kanten des Prisma, im zweiten seiner senkrechten Kante und den beiden Diagonalen seiner Basis.

Ein so allgemeines Gesetz könnte durch die etwas unvollständigen Versuche mit dem Arragonit und Bournonit und die zwar ganz entscheidenden, aber doch nur an einer einzigen Substanz, dem Schwefelantimon, beobachteten Resultate nicht hinlänglich festgestellt erscheinen; allein der Staurotid und der Pinit haben diese Resultate bestätigt, und die Krystalle des hemiprismatischen Systems werden diesem Beweise noch zur Stütze dienen. Wir werden nämlich sehen, dafs bei dem rechteckig schiefen Prisma eine der Hauptaxen der Leitungsfähigkeit immer zusammenfällt mit der auf den beiden anderen senkrechten Kante, welche zugleich die einzige Symmetrie-Axe ist. Bei den Krystallen des uns hier beschäftigenden Systems kann nun aber offenbar jede Kante ihrerseits als senkrecht auf den beiden andern betrachtet werden, und sie besitzt also für sich alle Eigenschaften der einzigen Symmetrie-Axe. Der Beweis des zweiten Gesetzes schliefst also wirklich den des ersten ein.

Digitized by Google

Krystalle des hemiprismatischen Systems[1]).

Einige vorläufige Versuche hatten mich gelehrt, dafs die einzige Axe der Symmetrie ein Hauptdurchmesser der isothermen Flächen sey, und dafs die Lage der beiden andern sich nicht voraussehen lasse. Ich ordnete daher die Versuche, so viel wie möglich, methodisch auf folgende Weise an.

Winkelrecht gegen die einzige Symmetrie-Axe liefs ich eine Platte schneiden, die ich, Kürze halber, immer No. 1. nennen will. Auf dieser ersten Platte beobachtete ich die Richtung der Hauptdurchmesser der isothermen Curven. Darauf liefs ich parallel der einzigen Symmetrie-Axe und den beiden sonach bestimmten Durchmessern zwei andere Platten schneiden, die ich No. 2 und 3 nennen will. Ich hatte somit drei Lamellen parallel den drei diametralen Hauptschnitten des Ellipsoïds, so dafs es, nachdem auf zweien von ihnen das Verhältnifs der Durchmesser der isothermen Curven bestimmt worden, leicht war es auf der dritten zu berechnen und den dadurch erhaltenen Werth desselben mit den direct beobachteten zu vergleichen.

Selten sind die drei Beobachtungen einer solchen Genauigkeit fähig, dafs sie einen numerischen Vergleich gestatten; auch giebt es wenig Substanzen, die drei vollkommene Platten liefern. Allein wenigstens der Sinn der Abplattung ist meistens leicht zu erkennen, und er bestimmt die Richtung des gröfsten, kleinsten und mittleren Durchmessers des Ellipsoïds. Ich habe sogar nicht diejenigen Krystalle vernachlässigt, aus welchen ich nur eine einzige Lamelle schneiden lassen konnte. In der That brauchte sie nur in ihrer Ebene die einzige Symmetrie-Axe in irgend welcher Lage zu enthalten, um wenigstens den Parallelismus dieser Linie mit einer der Hauptleitungs-Axen bestimmen zu können. Ich werde zunächst diese unvollständigen Versuche auseinandersetzen.

1) *Cristaux du système prismatique rectangulaire ou rhomboïdale oblique symétrique.*

Digitized by Google

Glauberit. — Ich bediente mich einer der leichten Spaltbarkeit und folglich der schiefen Basis parallelen Platte. Sie ist 2mm,25 dick und ihre unregelmäfsige Gestalt nähert sich einem Rechteck von 30 und 20 Mllm. Seite. Der Krystall ist durchscheinend, enthält aber Wolken und selbst weifse opake Punkte. Nichts bezeigt die Richtung der Seitenflächen des rhomboïdalen Prismas an. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren Hauptdurchmesser, nach dem Mittel aus drei Versuchen, im Verhältnifs 100 : 107 stehen. Diese Curven sind sehr scharf und im polarisirten Lichte ist leicht zu erkennen, dafs sie parallel der Ebene der optischen Axen, d. h. parallel der grofsen Diagonale ihrer Basis, oder der Symmetrie-Axe in die Länge gezogen sind.

Adular. — Eine rechteckige, der schiefen Basis parallele Platte; ihre kleinen, 15 Millm. langen Seiten sind gebildet aus den auf der Basis lothrechten und der kleinen Diagonale parallelen Spaltungsflächen. Die grofsen, 28 Mllm. langen Seiten sind der grofsen Diagonale und folglich der Symmetrie-Axe parallel. Der Krystall ist durchsichtig, zeigt nur einige unregelmäfsige Wolken. Die klaren Theile haben einen perlmutterartigen, schillernden Glanz und lassen parallel der kleinen Diagonale eine Asterie sehen. Im convergenten polarisirten Licht zeigt diese Platte, bei Kreuzung mit einem parallelen Quarz von hinlänglicher Dicke, hyperbolische Fransen von ziemlicher Regelmäfsigkeit. Im parallelen polarisirten Lichte zeigen die wolkigen Theile in schwachem Grade ähnliche Erscheinungen, wie die des gehärteten Glases.

Diese Platte war ursprünglich 4 Mllm. dick, später wurde sie auf 1,75 Mllm. reducirt. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren grofse Axe parallel ist der grofsen Diagonale der Basis. Das Verhältnifs der Hauptdurchmesser ist, nach dem Mittel aus fünf Versuchen mit der dicken Platte, 1,075, und nach dem Mittel aus 5 Versuchen mit der dünnen Platte, 1,09.

Steiniger Feldspath. — Die beim Smaragd von Limoges erhaltenen Resultate brachten mich darauf, einige Ver-

Digitized by Google

suche mit dem steinigen, weifsen, opaken Feldspath anzustellen.

Aus zwei verschiedenen Krystallen liefs ich Platten nach der Richtung No. 1 schneiden. Die erste hatte $2^{mm},25$ Dicke und war zuletzt, durch mehrfache Brüche, auf 15 Millimeter im kleinsten Durchmesser reducirt. Die zweite war 2 Mllm. dick. Sie hatte die Gestalt einer Raute, abgestumpft an einem der scharfen Winkel, von 17 Mllm. Seite. Vier ihrer Ränder waren aus natürlichen Flächen oder Kanten gebildet, das fünfte durch eine Bruchfläche.

Auf zwei Platten sind die isothermen Curven elliptisch und auf gleiche Weise orientirt. Durch drei Versuche fand sich das mittlere Verhältnifs der Durchmesser, auf der ersten zu 1,22 und auf der zweiten zu 1,24. Der gröfste Durchmesser neigt 3 bis 4 Grad gegen die schiefe Kante und 53 bis 60 Grad gegen die kleine Diagonale der Basis.

Auf den Platten No. 2 und 3 sind die isothermen Curven Ellipsen, deren eine Axe parallel ist der grofsen Diagonale der Basis.

Die Platte No. 2 ist $1^{mm},75$ dick, quadratisch von 14 Mllm. Seite und 60 Grad geneigt gegen die Basis. Die Curven sind fast kreisrunde Ellipsen. Dennoch fand ich beständig durch Messungen, dafs ihr gröfster Durchmesser parallel ist der grofsen Diagonale der Basen, und zum kleinsten im Verhältnifs 102 : 100 steht. (Mittel aus 5 Versuchen.)

Platte No. 3, ein 2 Mllm. dickes Rechteck von 15 und 17 Mllm. Seite, an zwei Ecken abgestumpft. Ihre Ebene neigt etwa 30^{0} gegen die Basis. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren grofser Durchmesser parallel ist der grofsen Diagonale der Basis und zum kleinen im Verhältnifs 128 : 100 steht.

Eine zweite Platte No. 3, von einem andern, weniger homogenen Krystall genommen, ein Rechteck von 17 und 11 Mllm., abgestumpft an zwei Ecken. Die Curven liegen eben so; das Axenverhältnifs ist 1,27. Jede dieser Zahlen ist das Mittel aus 5 Versuchen.

Digitized by Google

Eine aus Versehen winkelrecht gegen die Base geschnittene Platte, welche 60° gegen die durch die schiefe Kante gehende Diagonal-Ebene neigt, 1,5 Mllm. dick ist, und ein Quadrat von 14 Mllm. Seite darstellt. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren Hauptdurchmesser gegen die Seiten der Platte neigen, und gerade diese Eigenthümlichkeit deckte den im Schnitt begangenen Fehler auf.

Es wäre leicht das Verhältnifs und die Lage dieser Durchmesser zu berechnen: dazu brauchte man nur das Verhältnifs und die Lage der drei Axen des thermischen Ellipsoïdes zu kennen. Allein unsere Angaben sind noch nicht sicher genug, um dieser Bestimmung Interesse zu verleihen, und ich begnüge mich daher mit der Bemerkung, dafs aus den Versuchen mit den Platten No. 1 und 2 für das Axenverhältnifs auf der Platte No. 3 die Zahl 1,265 hervorgeht, statt 1,280, welche die directe Beobachtung ergab.

Das isotherme Ellipsoïd des *Feldspaths* hat also seine grofse Axe parallel der grofsen Diagonale der Basis, und seine mittlere Axe neigt 59 bis 60° gegen die kleine Diagonale dieser Basis, und 3 bis 4° gegen die schiefe Kante. Diese drei Axen verhalten sich wie die Zahlen 1,25, 1,23 und 1, so dafs die ersteren fast gleich sind, und jede durch die Richtung der kleinsten Leitungsfähigkeit gehende Ebene Ellipsen giebt, die einander fast gleich sind.

Aus einem Krystall von Baveno, einem Zwilling um die Diagonalebene des schiefen rectangulären Prisma, liefs ich eine Platte schneiden, die winkelrecht war, sowohl gegen die Zwillingsebene als gegen die Ebene, welche durch die schiefen Kanten der beiden verwachsenen Krystalle geht. Die Ebene dieser Platte enthält fast für jeden dieser Krystalle die Richtungen der kleinsten Leitungsfähigkeit, und diese Richtungen sind etwa 27° 30′ geneigt gegen die Spur (*trace*) der Zwillingsebene. Durchbohrt man also die halbtheilige Platte genau in der Zusammenwachsung (*soudure*), so mufs die isotherme Curve bestehen und besteht wirklich aus zwei halben, symmetrisch gelagerten Ellipsen, die eine herzförmige Curve bilden. Die Platte, mit welcher ich die-

Digitized by Google

sen Versuch anstellte, hatte fast die Gestalt eines gleichschenklichen, an einem Scheiten abgestumpften, Dreiecks; ihr kleinster Durchmesser betrug 11 Mllm.; ihre Dicke 2,5 Mllm. Ich verdanke Hrn. Descloizeaux den Krystall, aus welchem sie geschnitten ward.

Augit. — In Masse schwarze und undurchsichtige, als sehr dünne Platten, aber durchscheinende, braune oder dunkelgrüne Krystalle, von vollständiger Form, ohne die Zwillingsbildungen, die den Diopsid fast immer unpassend für die Versuche machen. Die glatten Parthien lassen sich gut poliren, aber stellenweise ist die Masse voller sehr kleiner Löcher.

Platte No. 1, 2 Mllm. dick, in Gestalt eines Trapezes von 13 Mllm. Höhe und 22 Mllm. mittler Basis. Die isothermen Curven sind Ellipsen. Das mittlere Durchmesserverhältnifs, aus 5 Versuchen, ist 1,24. Der grofse Durchmesser macht etwa 40° mit der grofsen Diagonale der Basis und 34° 47′ mit der schiefen Kante.

Platte No. 2, neigt 35° gegen die schiefe Kante des Prismas, von unregelmäfsig achteckiger Gestalt; ihr kleinster Durchmesser ist 12 Mllm. und ihre Dicke $2^{mm},25$. Die isotherme Curve ist eine Ellipse, deren kleine Axe parallel ist der kleinen Diagonale der Base. Die Ellipticität ist sehr hervortretend und das Axenverhältnifs 1,25 bis 1,30; allein die Oberfläche ist nicht eben genug, um genau gemessen werden zu können.

Eine andere Platte No. 2, von 3,75 Mllm. Dicke und 17 Mllm. kleinsten Durchmessers. Die Ellipsen liegen eben so. Das Durchmesserverhältnifs 1,29; Mittel aus zwei Versuchen. Diese Platte ist weniger löcherig als die vorhergehende, aber keineswegs recht homogen.

Platte No. 3, geneigt um 55° gegen die schiefe Kante, 4 Mllm. dick, ein unregelmäfsiges Achteck. Kleinster Durchmesser 17 Mllm. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren kleine Axe parallel ist der kleinen Diagonale der Base. Das Durchmesserverhältnifs ist ungefähr 1,1; Mittel aus zwei

Digitized by Google

Versuchen; aber die Oberfläche ist voller Löcher, welche die Curven sehr unregelmäfsig machen.

Platte, parallel der durch die kleine Diagonale der Basis gehenden Diagonalebene und parallel der Höhe; Dicke 1 Mllm.; unregelmäfsiges Trapez von 10 Mllm. Höhe und 15 Mllm. mittlerer Basis. Die isothermen Curven sind Ellipsen, deren kleinster Durchmesser parallel ist der kleinen Diagonale der Base. Das Durchmesserverhältnifs ungefähr 1,22.

Das isotherme Ellipsoïd des Augits hat also seinen kleinsten Durchmesser parallel der kleinen Diagonale der Basis, und sein gröfster Durchmesser neigt etwa 40° gegen diese Basis und 34° 47′ gegen die schiefe Kante.

Wolfram. — Aus einer sehr homogenen Wolframmasse, welche die den beiden Diagonalen der Base parallelen Spaltbarkeiten deutlich, und die dieser Basis parallele Spaltbarkeit sehr scharf zeigte, liefs ich drei Platten schneiden.

Platte No. 1 von 2 Mllm. Dicke und der Gestalt eines Trapezes von 18 Mllm. Höhe und 25 Mllm. mittlerer Basis. Die isothermen Curven sind sehr regelmäfsige Ellipsen, deren gröfster Durchmesser gegen die schiefe Kante des Prismas 62° 28′ neigt und fast der kleinen Diagonale der Basis parallel ist. Das Durchmesserverhältnifs ist 1,09; Mittel aus 5 Versuchen.

Platte No. 2. Diese Platte ist parallel der Spaltbarkeit geschnitten und folglich parallel der Basis des Prismas. Sie hat die Gestalt eines unregelmäfsigen Dreiecks, 1 Mllm. Dicke, und hatte in kleinster Breite 35 Mllm. Die isothermen Curven sind noch Ellipsen, deren gröfster Durchmesser parallel ist der grofsen Diagonale der Basis. Das Durchmesserverhältnifs ist 1,13; Mittel aus 5 Versuchen.

Platte No. 3. Diese Platte ist winkelrecht auf der Basis des Prisma, und parallel seiner grofsen Diagonale; die Dicke 1 Mllm., die Form ein Trapez von 20 Mllm. Höhe und 25 Mllm. mittlerer Basis. Die Isothermen sind Ellipsen, deren gröfster Durchmesser parallel ist der grofsen Diagonale der Basis. Dieser Durchmesser verhält sich zum kleinsten wie 123: 100; Mittel aus 5 Versuchen.

Digitized by Google

Das isotherme Ellipsoïd des Wolframs hat also seine gröfste Axe parallel der grofsen Diagonale der Basis, und seine mittlere Axe beinahe parallel der kleinen Diagonale der Base.

Gyps. — In meiner ersten Abhandlung beschrieb ich Versuche, aus denen hervorgeht, dafs auf den durch Abspaltung erhaltenen Plättchen die isothermen Curven Ellipsen sind, deren gröfster und kleinster Durchmesser im Verhältnifs 1,23 stehen, und eine solche Lage haben, dafs der erstere 50° gegen die faserige Spaltbarkeit und 15° 51′ gegen die erdige (*sec*) Spaltbarkeit neigt.

Nach diesen Richtungen liefs ich zwei Platten schneiden, No. 2 und No. 3. Beide zeigen einige Flecke (*glaces*), die beim Schleifen dieser Materie schwer zu vermeiden sind. Dennoch pflanzt sich die Wärme darin regelmäfsig fort, denn die Curven sind während der ganzen Dauer des Versuchs sehr scharf.

No. 2, winkelrecht auf der Spaltbarkeit und 74° gegen die erdige Spaltbarkeit geneigt, ein Rechteck von 26 Mllm. und 15 Mllm.; Dicke 9,5 Mllm. Die isothermen Curven sind Ellipsen, die in Richtung der leichten Spaltbarkeit sehr verlängligt sind. Das Durchmesserverhältnifs 1,24; Mittel aus 5 Versuchen.

No. 3. Winkelrecht auf der Spaltbarkeit, 16° geneigt gegen die erdige Spaltbarkeit; ein unregelmäfsiges Trapez von 15 Mllm. Höhe und 28 Mllm. mittlerer Basis. Die isothermen Curven sind Ellipsen, noch mehr verlängert parallel der leichten Spaltbarkeit. Das Durchmesserverhältnifs 1,50; Mittel aus 5 Versuchen.

Stellt man die beiden ersten Resultate zusammen, so findet man, dafs auf der Platte No. 3 die Axen der Ellipsen im Verhältnifs 1,52 : 100 stehen müssen, was von dem direct beobachteten wenig abweicht.

Ich wiederholte am Gyps einen ähnlichen Versuch wie den vom Quarz erwähnten, dessen scheinbar bizarre Resultate indefs nur eine Folge der ungleichen Leitungsfähigkeiten sind.

Digitized by Google

Die Platte hatte die Gestalt eines an den Ecken abgerundeten Rectangels von 11 und 14 Mllm., dessen kleinste Seite winkelrecht war auf der leichten Spaltbarkeit. Die Dicke betrug 8 Mllm. Die untere und die obere Fläche waren winkelrecht auf der Halbirungslinie des scharfen Winkels der optischen Axen, so dafs diese Linie etwa 56° gegen den erhitzten Stift neigte, der diese Platte ihrer Dicke nach durchdrang. Das Wachs verzeichnete im Schmelzen Ovale, die gegen die Wärmequelle sehr excentrisch waren, und von dieser Quelle mit ihrem Centrum in demselben Sinne abwichen, in welchem die gröfste Axe der Leitungsfähigkeit gegen den erhitzten Stift neigte.

Das isotherme Ellipsoïd des Gypses hat also seinen kleinsten Durchmesser winkelrecht gegen die leichte Spaltbarkeit, coincidirt also mit der Symmetrie-Axe, und seinen gröfsten Durchmesser hat es in der Ebene der Spaltbarkeit geneigt um 50° gegen die faserige, und um 15° 51′ gegen die erdige Spaltbarkeit.

Bei einer hemitropen Platte von lanzenförmigem Gyps machen die faserigen Spaltbarkeiten einen Winkel von 118° 54′ diefs- und jenseits der Zwillingslinie, und folglich sind die Richtungen der gröfsten Leitungsfähigkeiten in jedem Krystall etwa 69° rechts und links gegen dieselbe Linie geneigt. Durchbohrt man diese Platte genau in der Verwachsung (*soudure*), so ist die vom geschmolzenen Wachs verzeichnete Curve, wie beim Feldspath, eine gegen die Zwillingsebene symmetrische Herzcurve. Durchbohrt man sie dagegen seitwärts der Verwachsung, so zeichnet sich die elliptische Curve anfangs regelmäfsig, so lange sie in einem der an einander gewachsenen Krystalle bleibt; so wie sie aber die Zwillingsebene erreicht, bricht sie sich, und der gesammte isotherme Umrifs besteht aus einem elliptischen Stück und aus einer Curve, die schwer zu definiren wäre, und die die Ellipse unter einem gewissen Winkel schneidet, so dafs man an jedem dieser Durchschnittspunkte einen deutlichen Knick (*jarret*) bemerkt. Bei den Krystallen, deren Zwillingsebene der der erdigen Spaltbarkeit pa-

Digitized by Google

parallel ist, sind die Richtungen der gröfsten Leitungsfähigkeit um 15° rechts und links gegen die Verbindungslinie geneigt. Die Axen der zwei Ellipsen weichen also nicht sehr von einander ab. Ich durchbohrte auf dieser Verbindungslinie einen Krystall von Bex, den ich Hrn. Descloizeaux verdanke, und ersah, dafs in diesem Fall die einspringende Biegung der herzförmigen Curve kaum merkbar ist, während sich die ausspringende Biegung sehr leicht erkennen läfst.

Die vorstehenden Versuche stellen ganz deutlich heraus, dafs bei allen Krystallen, die sich auf ein rectanguläres oder rhomboïdales schiefes Prisma zurückführen lassen, die einzige Axe der Symmetrie (d. h. im ersten Fall eine Parallele mit der Kante, die auf den beiden andern winkelrecht ist, und im zweiten Fall eine Parallele mit der auf der schiefen Kante winkelrechten Diagonale der Basis) zusammenfällt mit einer der Haupt-Leitungsfähigkeits-Axen. Die beiden andern Axen der Leitungsfähigkeit liegen in einer auf dieser Geraden winkelrechten Ebene, nehmen aber in dieser Ebene Richtungen ein, die sich durchaus nicht *a priori* voraussagen lassen, weil man sie als wahrhafte Resultanten betrachten mufs und sie mit keiner Symmetrielinie verknüpft sind.

Die Trennung der thermischen Axen und der Axen optischer Elasticität beobachtet sich leicht am Gyps, wo sie 34° erreicht. In Augitkrystallen würde sie wahrscheinlich viel schwächer seyn. Denn vermuthlich weichen die Varietäten des Pyroxens, der Augit und der Diopsid, in dieser Beziehung sehr von einander ab. Die Versuche des Hrn. Miller haben uns nämlich gelehrt, dafs die Axen der optischen Elasticität in dieser letzten Substanz Winkel von respective 33° 54′ und 40° 53′ mit der kleinen Diagonale und mit der schiefen Kante der Grundform machen. In dem Feldspath scheinen beide Richtungen ziemlich parallel zu seyn.

Digitized by Google

Krystalle des tetarto-prismatischen Systems [1]).

An diesen Krystallen habe ich keine entscheidenden Versuche gemacht, weil ich mir keine passende Exemplare verschaffen konnte. Der Kupfervitriol eignet sich wegen seines Krystallwassers nicht zu diesen Versuchen, und einige andere chemische Producte geben zu kleine Krystalle. Ich konnte nur mit drei Platten von doppelt-chromsaurem Kali arbeiten; sie waren parallel den drei Spaltbarkeiten, die etwa 91° 42′, 31° 38′ und 83° 35′ gegen einander neigen.

Auf dem Bichromat ist die Ellipticität der Curven fast unmerklich. Alle Analogien lassen indefs glauben, dafs die isothermen Flächen dei diesem Krystallsystem Ellipsoïde von drei ungleichen Axen sind, deren Richtungen, obwohl im Allgemeinen verschieden von denen der optischen Elasticität, nicht *a priori* anzugeben sind, weil diese Gestalten keine Symmetrielinien besitzen.

Folgerungen.

Es wird jetzt vielleicht nicht unnütz seyn, die in den verschiedenen Theilen dieser Arbeit aufgestellten Resultate zusammen zu fassen. Es kann auf folgende Weise geschehen:

1. In allen Mitteln, die wie die Krystalle des regelmäfsigen Systems constituirt sind, ist die Leitungsfähigkeit nach allen Richtungen gleich, und die isothermen Flächen sind Kugeln. Hiedurch weichen die Krystalle des regulären Systems nicht von den Mitteln ab, die man *homogene* nennt.

2. In allen Mitteln, die wie die Krystalle des pyramidalen oder rhomboëdrischen Systems constituirt sind, hat die Leitungsfähigkeit in der der krystallographischen Axe parallelen Richtung einen Maximum- oder Minimumwerth; in allen auf dieser Axe winkelrechten Richtungen ist sie gleich, und die isothermen Flächen sind verlängerte oder abgeplattete Umdrehungs-Ellipsoïde in Bezug auf die Symmetrielinie.

1) *Cristaux du système prismatique non symétrique.*

Digitized by Google

3. In allen Mitteln, die wie die Krystalle von der Grundform eines geraden rectangulären Prismas constituirt sind, hat die Leitungsfähigkeit drei Werthe, einen gröfsten, mittleren und kleinsten, in rechtwinklichen, stets den krystallographischen Axen parallelen Richtungen; und die isothermen Flächen sind Ellipsoïde, deren drei ungleiche Axen zusammenfallen mit der Richtung der drei Symmetrie-Axen.

4. In allen Mitteln, die wie die Krystalle von der Grundform eines schiefen rectangulären Prismas constituirt sind, hat die Leitungsfähigkeit drei verschiedene Werthe nach rechtwinklichen Richtungen. Die erste ist immer parallel der krystallographischen Axe, die auf den beiden andern winkelrecht ist, während die zweite und dritte in der auf dieser Graden winkelrechten Ebene gewisse resultirende Richtungen besitzen, die nicht *a priori* angebbar sind, weil sie sich auf keine Symmetrie-Axe beziehen. Die isothermen Flächen sind also Ellipsoïde mit drei ungleichen Axen, von denen blofs eine einzige eine im Voraus angebbare Lage besitzt.

5. In allen Mitteln, die wie die Krystalle des unsymmetrisch prismatischen Systems constituirt sind, hat die Leitungsfähigkeit sehr wahrscheinlich drei Werthe, ein Maximum, Medium und Minimum, nach drei im Voraus nicht bestimmbaren Richtungen, weil diese Gestalten keine Symmetrie-Axen besitzen. Die isothermen Flächen sind also Ellipsoïde, deren drei ungleiche Axen eine Lage haben, die bis jetzt kein Gesetz *a priori* anzugeben erlaubte.

Die fast vollständige Identität dieser Gesetze mit denen der Lage der optischen Elasticitätsfläche in krystallisirten Mitteln mufs nothwendig überraschen.

In den Krystallen des regulären Systems ist die Fortpflanzung des Lichts wie die der Wärme nach allen Richtungen gleich.

In den Krystallen des pyramidalen oder rhomboëdrischen Systems hat die Fortpflanzung des Lichts, wie die der Wärme, einen Maximum- oder Minimumwerth in Rich-

Digitized by Google

tung der Axe der Figur, und unter sich gleiche Werthe in allen darauf winkelrechten Richtungen.

In den Krystallen des geraden rectangulären Systems hat die Fortpflanzung des Lichts, wie die der Wärme, drei Hauptwerthe nach den drei krystallographischen Axen, und überdiefs sind diese drei Richtungen für jede Farbe des Lichts dieselben.

In den Krystallen des schiefen rectangulären Systems hat die Fortpflanzung des Lichts, wie die der Wärme, einen seiner Hauptwerthe längs der krystallographischen Axe, die auf den beiden andern winkelrecht ist, und diese Richtung ist überdiefs für jede Farbe des Lichts dieselbe. Die beiden andern Richtungen dagegen sind nicht dieselben für Licht und Wärme; allein sie sind auch für die verschiedenen Farben des Lichts nicht gleich.

In den Krystallen des unsymmetrischen Systems endlich würde die Fortpflanzung des Lichts, wie die der Wärme, seine Hauptwerthe nach drei ihr eigenen Richtungen haben, und diese Richtungen wären auch für die verschiedenen Farben des Lichts nicht dieselben.

Wie man sieht brauchte man also die Unterschiede, die schon zwischen den äufsersten Farben des Spectrums existiren, nur hinreichend beträchtlich zu machen, um die optischen Elasticitätsaxen, die einigen von ihnen entsprechen, zur Coïncidenz zu bringen mit den Hauptaxen der Leitungsfähigkeit.

Sind diese Analogien nur scheinbar und blofs durch die Symmetrie der Formen erzeugt, und ist zwischen den Phänomenen kein ursprünglicher Zusammenhang vorhanden, oder ergeben sie sich vielmehr als Folgerungen aus einem und demselben, nur durch die Constanten unterschiedenem Gesetz? Diefs sind Fragen, die sich jetzt unmöglich beantworten lassen. Wie dem auch sey, so mufs man doch gegenwärtig für vollkommen bewiesen erachten, dafs die Coëfficienten der Leitungsfähigkeit, wie die der Elasticität, der Dilatation und der Refraction, sich in krystallisirten Mitteln mit der betrachteten Richtung ändern; und nicht minder

Digitized by Google

einleuchtend ist, dafs die Molecular-Constitution der Körper auf diese verschiedenen Klassen von Erscheinungen Einflüsse von gleicher Ordnung ausübt, die uns wahrscheinlich auf eine sehr einfache Weise unter einander verknüpft erscheinen würden, wenn wir die Gesetze dieser Constitution selbst kennten.

IV. *Ueber die latente Wärme der Dämpfe; von Thomas Andrews.*

(*Quarterly Journ. of the chemical Society of London No.* I. *p.* 27.)

Seit der Zeit, da Black zuerst seine berühmte Lehre von der latenten Wärme auseinander setzte, und zeigte, wie im Allgemeinen die bei der Aenderung des Aggregatzustandes der Körper entwickelten oder verschwundenen Wärmemengen zu messen seyen, hat der Gegenstand die Aufmerksamkeit mehrer ausgezeichneter Physiker sowohl in diesem Lande als auf dem Continente erregt. Die Methoden und Resultaten derselben hier ausführlich auseinander zu setzen, liegt nicht in meiner Ansicht und ist auch um so weniger nöthig, als man in einer vor wenigen Jahren in Poggendorff's Annalen (Bd. 55. S. 341) veröffentlichten schätzbaren Abhandlung des Dr. Brix zu Berlin, eine sehr vollständige Geschichte des Gegenstands, begleitet mit kritischen Bemerkungen, vorfindet. Neuerlich sind der Pariser Akademie der Wissenschaften zwei wichtige Mittheilungen über diesen Gegenstand gemacht; die eine von Hrn. Regnault, über die latente Wärme des unter verschiedenem Druck erzeugten Wasserdampfs, und die andere von den Hrn. Favre und Silbermann, über die latente Wärme der Dämpfe mehrer organischen Flüssigkeiten.

Meine Absicht bei Eröffnung dieser Untersuchung ging nicht dahin, eine neue Bestimmung der latenten Wärme des

Digitized by Google

Wasserdampfs zu unternehmen, sondern dieselben auf die Dämpfe anderer, in ihrer chemischen Zusammensetzung weit von einander abweichender Körper anzuwenden, hauptsächlich um zu ermitteln, ob zwischen der latenten Wärme und den übrigen physikalischen Eigenschaften der Dämpfe irgend eine feste Beziehung vorhanden sey. Meine Vorgänger in dieser Untersuchung sind Ure, Despretz, Brix, Favre und Silbermann. Die Resultate derselben sind meistens von merkwürdiger Genauigkeit, erstrecken sich aber, wenn man die der letzgenannten Experimentatoren ausnimmt, nur auf eine sehr kleine Anzahl von Substanzen. Selbst deren Versuche umfassen nur Verbindungen von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff. Durch Anwendung eines sehr zarten Glasapparats bin ich im Stande gewesen diesem Mangel einigermafsen abzuhelfen, und die Untersuchung auf eine einfache Substanz und eine kleine Zahl unorganischer Verbindungen auszudehnen.

Der angewandte Apparat ist in Fig. 9. Taf. III. abgebildet. Die in Dampf zu verwandelnde Flüssigkeit befindet sich in einem Glaskölbchen, dessen Hals eine sehr kurze Biegung hat, wie aus der Figur zu ersehen. In diesen ist, mittelst eines kleinen Pfropfens, das Ende des Recipienten gesteckt, den man in Fig. 10 abgebildet sieht. Er besteht aus einer sehr dünnen Kugel von deutschem Glase, welche sich in ein Schlangenrohr von demselben Material verläuft. Dieser Glas-Recipient ist mittelst Kork in einem leichten Kupfergefäfs (Fig. 11) befestigt, aus welchem er, nach Beendigung des Versuchs, leicht herausgenommen werden kann. Das, oben offene, Kupfergefäfs ist gefüllt mit Wasser, welches auf 1° bis 2° C. (1°,8 bis 3°,6 F) unterhalb der Temperatur der Luft abgekühlt worden. Das Ganze ist umgeben von einem äufsern weifsblechernen Gefäfs, versehen mit einem abnehmbaren Deckel, in welchem drei Oeffnungen, eins für das Thermometer, ein anderes für das Ende des Schlangenrohrs des Recipienten, und ein drittes für den Umrührer, der aus einer sehr leichten und hohlen Glasröhre gebildet ist. Zwischen der Lampe, durch welche die

Digitized by Google

Flüssigkeit erhitzt wird, und dem übrigen Apparat, ist, wie die Figur zeigt, ein Schirm aufgestellt.

Das angewandte Thermometer ist ein sehr empfindliches, und man verwandte die gröfste Sorgfalt um sich seiner Genauigkeit zu versichern. Der Durchmesser seines Behälters ist nicht gröfser als der einer dünnen Thermometerröhre, während seine Länge die ganze Tiefe des Calorimeters einnimmt. Es ist an einer willkührlichen Metallskale befestigt, die in Funfzigstel eines Zolls getheilt ist. Die Fehler des Kalibers wurden durch zwei gesonderte Messungen von Quecksilbersäulen verschiedener Länge bestimmt. Der Frostpunkt wurde durch directe Beobachtung ermittelt und ein anderer nahe bei 25° C. (77° F.) gelegener Punkt durch Vergleich mit einem genauen Greiner'schen Thermometer. Aus diesen Datis war es leicht, eine Tafel zu entwerfen, welche den einem jeden Strich der willkührlichen Scale entsprechenden Grad angab und eben so den Multiplicator, der erforderlich war, um einen auf irgend einem Theil der Scale beobachteten Anwuchs in wahre Grade zu verwandeln. Zwei Tafeln wurden unabhängig von einander, nach gesonderten Messungen, construirt, und es fand sich, dafs sie nirgends mehr als 0°,01 C. (0°,018 F.) von einander abwichen. Innerhalb der gewöhnlichen Gränzen der atmosphärischen Temperaturen ist der Unterschied der Ausdehnung einer Metall- oder Glasscale, für einen Anwuchs von einem Paar Graden so unbedeutend, dafs er vernachlässigt werden kann. Wichtiger ist die Berichtigung für das Quecksilber im Stiel des Thermometers. Die Multiplicatoren für die Abtheilungen der willkührlichen Scale wurden demgemäfs berichtigt.

Die beobachteten Temperatur-Anwüchse wurden wegen des abkühlenden oder erwärmenden Einflusses der umgebenden Luft sorgfältig berichtigt. Ein bis zwei Minuten waren erforderlich um die Flüssigkeit auf den Siedpunkt zu erheben; und während dieser Zeit blieb das Thermometer fast auf demselben Punkt. Während der Andauer des Siedens stieg das Thermometer sehr beständig und gleich-

Digitized by Google

förmig, erreichte aber nicht eher sein Maximum, als etwa zwei Minuten nach dem Aufhören des Siedens. Für die während dieser Perioden gewonnene oder verlorne Wärme wurde eine, aus directen Versuchen mit dem bloßen Calorimeter, abgeleitete Berichtigung angewandt. Das Umrühren wurde noch fünf Minuten lang, nachdem das Thermometer sein Maximum erreicht hatte, fortgesetzt, und der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem von der Rechnung angezeigten Wärmeverlust als eine fernere Berichtigung dem Resultat hinzugefügt. Diese letztere wird bei Untersuchungen, wie die gegenwärtige, häufig vernachlässigt, allein sie steigt insgemein auf eine merkliche Größe und darf bei genauen Versuchen niemals vernachlässigt werden. Um zu verhüten, daß die Quecksilbersäule durch den Beobachter erwärmt würde, ward die Skale mittelst eines stark vergrößernden, auf einem beweglichen Gestelle befestigten Fernrohrs abgelesen.

Außer den erwähnten Fehlerquellen giebt es noch andere von nicht geringerer Wichtigkeit, deren Einfluß aber viel schwieriger abzuschätzen ist. Wenn die Flüssigkeit zu langsam siedet, wird ein Theil des Dampfs in dem Rohr des Recipienten, kurz vor Eintritt in den Calorimeter, verdichtet, und dadurch entsteht ein bedeutender Wärmeverlust. Wird andrerseits das Sieden sehr rasch betrieben, so wird im Innern der Retorte ein ungehöriger Druck erzeugt, die Temperatur des Dampfs über den gewöhnlichen Siedpunkt gehoben, und zuletzt ein zu großer Temperatur-Anwuchs erhalten. Ein Theil von unverdichtetem, nur partiell abgekühltem Dampf wird auch entweichen, besonders zu Anfange der Operation, ehe die Luft ausgetrieben worden ist. Ueber diese Seite des Gegenstandes findet sich in der schon erwähnten Abhandlung des Dr. Brix eine ausführliche mathematische Untersuchung; allein es steht zu zweifeln, ob die experimentellen Data schon hinreichend genau sind, um solche, aus der höheren Analyse abgeleiteten, Formeln mit Nutzen anwenden zu können.

Um so weit als möglich zu ermitteln, welchen Fehler-

Digitized by Google

quellen der eben beschriebene Apparat ausgesetzt sey, machte ich zwei Versuchsreihen mit Wasser und mit Alkohol. Bei der ersten dauerte das Sieden anderthalb bis zwei Minuten, bei der zweiten viertehalb bis fünf. Um die Operation in der möglich kürzesten Zeit zu vollenden, liefs ich die Flüssigkeit sehr heftig sieden, und ohne Zweifel wurde der Dampf unter einem höheren Druck erzeugt als dem einer Atmosphäre. In dem andern Falle geschah das Sieden mäfsig, und alle Fehlerquellen strebten dahin die Resultate zu gering zu machen.

Als Mittelzahl für das Wasser gaben die Versuche der ersten Reihe 541°,4 C. (1038,5 F.) und die der zweiten 532,°7 C. (1023° F.) Das Mittel beider wäre 535°,9 C. (1030°,75 F.) Die letztere Zahl stimmt sehr nahe mit den Resultaten von Despretz, Dulong und Brix, und ist fast identisch mit dem neueren von Regnault [1]). Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs wenn die Operation eigends so ausgeführt wurde, dafs die vom Apparat herbeigeführten Fehler aufs Aeufserste übertrieben werden mufsten, das Resultat dennoch um nicht mehr als 0,01 von der richtigen Zahl abwich.

Die Versuche mit dem Alkohol führten zu demselben Schlufs. Das Mittel aus der Reihe, bei welcher das Sieden die kürzeste Zeit einnahm, war 205°,0 C. (401° F.), und das derjenigen, bei welcher es am längsten dauerte, 202°,4 C. (396°,3 F.), so dafs der Unterschied hier noch geringer als bei den Versuchen mit Wasser war.

Bei Bestimmung der latenten Wärme anderer Körper liefs man die Flüssigkeit so stark als möglich kochen, ohne auf das Innere des Apparats einen erhöhten Druck auszuüben. Bei einigen wenigen Flüssigkeiten hielt es schwer die Verdampfung in der gewöhnlichen Zeit zu bewerkstelligen, und deshalb liegen die Resultate für deren latenten Wärmen wahrscheinlich etwas unter den wahren Zahlen.

1) Ihre Zahlen sind: 531 Despretz; 543 Dulong; 540 Brix; 536,4 Regnault.

Digitized by Google

Diese Bemerkungen gelten besonders vom Jod- und Oxaläther, sowie vom Mythyljodid und essigsaurem Methyl.

Das Gewicht des verdichteten Dampfs wurde dadurch ermittelt, dafs man am Ende jeden Versuchs den Glas-Recipienten (Fig. 10) wägte, und davon das des leeren abzog.

Der Siedpunkt wurde bei allen dem Versuch unterworfenen Flüssigkeiten mit grofser Sorgfalt bestimmt. Diefs ist oft mit beträchtlicher Schwierigkeit verknüpft, und selbst ausgezeichnete Chemiker haben bei Bestimmung der Siedpunkte flüchtiger Flüssigkeiten bedeutende Fehler begangen. Die in diesem Aufsatz gegebenen Zahlen wurden erhalten, indem man die Flüssigkeiten in einer Glasretorte über einer sehr kleinen Weingeistflamme erhitzte, und das Thermometer, wenig oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit, in dem Dampfe hielt. In die Retorte war etwas Quecksilber geschüttet, ausgenommen, wenn die Flüssigkeit dasselbe angegriffen haben würde. Die beobachteten Resultate wurden wegen des im Thermometerstiel enthaltenen und nicht durch dem Dampf erhitzten Quecksilbers berichtigt und ebenso wegen der Veränderungen des Barometerstandes. Bei Vollziehung dieser letzten Berichtigung ward als hinreichende Approximation angenommen, dafs bei anderen Flüssigkeiten der Siedpunkt in demselben Maafse stieg oder sank als der vom Wasser bei denselben Veränderungen des Barometerstandes.

Bei mehren der Flüssigkeiten wurde die specifische Wärme durch directe Versuche bestimmt. Die im Sieden versetzte Flüssigkeit wurde schnell in eine dünne, in Wasser getauchte, Glasröhre gebracht, und der Wärmegewinn der letzteren beobachtet. Die Resultate stimmten im Allgemeinen sehr nahe mit denen von Regnault. In anderen Fällen habe ich geradezu die von diesem genauen Beobachter gegebenen Zahlen angewandt, welche im Allgemeinen durch Beobachtung des Ganges ihrer Erkaltung gefunden wurden. Ein kleiner Fehler mag dadurch veranlafst seyn, dafs die specifische Wärme einer Flüssigkeit nicht gleich ist bei verschiedenen Temperaturen, doch ist dieser Un-

Digitized by Google

terschied für die angewandten Flüssigkeiten wahrscheinlich nicht bedeutend.

Endlich wurde jede Vorsicht getroffen, um mit vollkommen reinen Substanzen zu arbeiten. Dieſs ist bei Untersuchungen, wie die gegenwärtige, von weit gröſserer Wichtigkeit als selbst bei analytischen, weil gleiche Gewichte verschiedener Flüssigkeiten groſse Unterschiede in den specifischen Wärmen darbieten. So würde die Gegenwart von nur 0,01 des Gewichts an Wasserdampf die Bestimmung der latenten Wärme des Aetherdampfs um $\frac{1}{17}$ fehlerhaft machen.

Die Gewichte und die in Wasser ausgedrückten thermischen Werthe der verschiedenen Theile des Apparats waren folgende:

Kupfergefäſs	43,5 Grm.	× 0,095	=	4,7 Grm.
Glas-Recipient	13,7 „	× 0,183	=	2,5 „
Thermometer, Umrührer und Korb			=	0,5 „
Thermisch. Aequivalent des Apparats			=	7,7 Grm.

Bei Angabe der Resultate sind folgende Abkürzungen gebraucht:

B . . Barometerstand, auf 0° reducirt,
Lt . . Lufttemperatur in Centigraden,
U . . Ueberschuſs der Endtemperatur des Wassers im Calorimeter über die der Luft,
T . . Beobachteter Temperatur-Anwuchs,
Z . . Zeit des Siedens,
Z' . . Zeit von der Beobachtung der Anfangstemperatur bis zum Maximum des Thermometerstandes,
D . . Gewicht des verdichteten Dampfs,
W . . Gewicht des Wassers im Calorimeter, mit Ausschluſs des thermischen Werths der Gefäſse.
L. W . Latente Wärme, nach Berichtigung.

Digitized by Google

Wasser. — Specifische Wärme 1,00. Siedpunkt unter dem Druck von 29,92 Zoll (engl.) bei 100° C. (212° F.)

Erste Reihe.

	I.	II.	III.
B	29,52 Zoll.	30,43 Zoll.	30,14 Zoll.
Lt	6°,50	8°,60	9°,90
U	2°,69	2°,00	1°,97
T	4°,083	3°,411	3°,761
Z	1′ 20″	1′ 35″	1′ 50″
Z′	3′ 45″	3′ 30″	5′ 0″
D	1,860 Grm.	1,573 Grm.	1,766 Grm.
W	2792,2 Grm.	282,3 Grm.	286,2 Grm.
L. W	542,9	543,4	537,9.

Mittlere latente Wärme 541,4.

Zweite Reihe.

	I.	II.	III.	IV.	V.
B	29″,70	30,10	30,10	30,15	30,09
Lt	11°,30	10°,10	10°,44	9°,55	10°,20
U	2°,08	1°,87	2°,20	1°,83	1°,78
T	3°,772	3°,833	4°,078	4°,039	3°,822
Z	4′ 35″	4′ 10″	3′ 15″	3′ 35″	5′ 0″
Z′	7′ 10″	6′ 15″	5′ 45″	5′ 40″	6′ 55″
D	1,780 Grm.	1,829	1,980	1,921	1,833
W	285,1 Grm.	287,8	293,8	287,7	286,7
L. W	536,8	531,9	532,2	531,6	530,8

Mittlere latente Wärme 532,7. — Mittel aus beiden Reihen 535,9.

Alkohol. — Der Alkohol war durch wiederholte Destillationen über Kalk im Wasserbade gereinigt worden. Vom Fuselöl (*essential oil*) war er durch Holzkohle befreit. Er siedete bei 78°,3 C. (173° F.) unter 30″,3 Druck. Sein Siedpunkt unter 29″,9 Druck ist also 77°,9 C. (172°,3 F.). Das Mittel dreier Versuche gab für seine specifische Wärme 0,617.

Erste Reihe.

	I.	II.	III.
B	29,75 Zoll.	29,75 Zoll.	29,73 Zoll.
Lt	14°,20	14°,95	14°,55
U	1°,50	2°,00	2°,29
T	3°,467	3°,367	3°,633
Z	1′ 55″	2′ 0″	1′ 45″

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Z'	4' 25"	4' 40"	4' 40"
D	4,202 Grm.	4,167 Grm.	4,418 Grm.
W	286,0 Grm.	289,4 Grm.	286,8 Grm.
L. W.	204,8	203,9	206,2

Mittlere latente Wärme 205,0.

Zweite Reihe.

	I.	II.	III.	IV.	V.
B	29",90	29",90	29,91	29,91	29,90
Lt	11°,10	11°,10	10°,80	10°,70	10°,60
U	2°,38	1°,90	1°,56	1°,92	1°,72
T	4°,417	3°,833	3°,533	3°,878	3°,567
Z	4' 25"	4' 35"	3' 40"	3' 50"	4' 25"
Z'	6' 40"	6' 45"	4' 55"	5' 25"	6' 0"
D	5,381 Grm.	4,785	4,402	4,830	4,430
W	286,3 Grm.	292,2	293,0	291,4	289,5
L. W	201,7	201,4	201,5	199,7	199,7

Mittlere latente Wärme 200,8. — Mittel beider Reihen 202,4.

Brom. — Reines Brom siedet, meinen Versuchen zufolge, unter 29",9 Druck bei 58° C. (136°,6 F.) und seine specifische Wärme ist 0,107 [1]).

	I.	II.	III.	IV.
B	30",01	29",99	29",70	29",70
Lt	6°,30	6°,50	5°,70	5°,70
U	1°,33	1°,28	1°,33	1°,55
T	2°,659	2°,708	2°,568	2°,975
Z	2' 45"	3' 30"	3' 55"	2' 55"
Z'	5' 30"	6' 30"	6' 45"	6' 15"
D	14,983 Grm.	15,291	14,638	16,910
W	279,8 Grm.	279,2	279,3	279,2
L. W	45,95	45,62	45,28	45,56.

Mittlere latente Wärme 45,60.

Phosphorchlorür. — Es war durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Phosphor bereitet, dann mehre Tage mit einem Ueberschufs von Phosphor digerirt, und zuletzt durch wiederholte Destillationen gereinigt worden. Es war vollkommen klar und farblos, und siedete unter 30",20 Druck, bei 78°,5 C. (173°,4 F.) Für seine specifische Wärme habe ich 0,209, Regnault's Zahl, angenommen.

1) S. Seite 335 dieses Bandes. P.

Digitized by Google

	I.	II.	III.
B	29,54 Zoll.	29,29 Zoll.	29,49 Zoll.
Lt	4°,90	7°,16	10°,33
U	1°,67	2°,11	2°,21
T	2°,556	3°,017	3°,733
Z	2′ 30″	2′ 35″	3′ 5″
Z′	5′ 30″	5′ 30″	6′ 0″
D	11,245 Grm.	13,122 Grm.	16,531 Grm.
W	280,0 Grm.	276,5 Grm.	278,0 Grm.
L. W.	51,11	51,77	51,39

Mittlere latente Wärme 51,42.

Zinnchlorid. — Es war durch Wirkung von trocknem Chlor auf Zinn bereitet, und, nach Befreiung vom überschüssigen Chlor durch Digestion mit Zinnfeilsel, durch wiederholte Destillationen gereinigt worden. Es siedete, unter 29″,60 Druck, bei 112°,5 C. (233°,9 F.). Seine specifische Wärme wurde zu 0,148 angenommen.

	I.	II.	III.
B	30,12 Zoll.	30,12 Zoll.	30,17 Zoll.
Lt	6°,10	6°,10	6°,40
U	1°,64	1°,55	1°,28
T	2°,578	3°,006	2°,700
Z	2′ 15″	2′ 0″	2′ 45″
Z′	6′ 30″	5′ 30″	6′ 0″
D	16,232 Grm.	18,555 Grm.	16,924 Grm.
W	278,8 Grm.	278,8 Grm.	278,8 Grm.
L. W.	30,37	31,02	30,21.

Mittlere latente Wärme 30,53.

Schwefelkohlenstoff. — Diese Flüssigkeit war mit Chlorcalcium digerirt und destillirt worden. Sie siedete, unter 30″,30 Druck, bei 46°,2 C. (115° F.). Ihre specifische Wärme wurde nach Regnault zu 0,319 angenommen.

	I.	II.	III.
B	29,92 Zoll.	30,27 Zoll.	30,27 Zoll.
Lt	9°,10	9°,05	8°,94
U	2°,83	3°,00	3°,44
T	4°,422	4°,467	4°,761
Z	3′ 30″	3′ 0″	3′ 45″
Z′	5′ 55″	5′ 30″	6′ 25″

Digitized by Google

	I.	II.	III.
D	13,465 Grm.	13,618 Grm.	14,548 Grm.
W	276,7 Grm.	276,8 Grm.	277,1 Grm.
L. W.	86,72	86,56	86,72

Mittlere latente Wärme 86,67.

Schwefeläther. — Derselbe war auf die gewöhnliche Weise gereinigt worden. Er siedete unter 29,61 Druck bei 34°,9 C. (94°,73 F.). Specifische Wärme 0,517.

	I.	II.	III.
B	30,18 Zoll.	30,16 Zoll.	30,16 Zoll.
Lt	2°,30	8°,10	8°,10
U	1°,78	1°,94	2°,11
T	3°,783	3°,572	3°,806
Z	4′ 15″	3′ 50″	3′ 50″
Z′	6′ 25″	6′ 10″	6′ 20″
D	10,477 Grm.	9,812 Grm.	10,473 Grm.
W	277,0 Grm.	277,1 Grm.	276,5 Grm.
L. W	89,89	90,94	90,50

Mittlere latente Wärme 90,45.

Jodäther. — Zur Bereitung dieses Aethers wurden 14 Grm. Phosphor in 70 Grm. Alkohol von 0,816 spec. Gew. gethan und dann 46 Grm. Jod in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei man zwischen jeden Zusatz wartete bis die Flüssigkeit klar geworden war. Dann wurde sie bei mäfsiger Hitze destillirt, mit Wasser gewaschen, 48 Stunden lang mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium stehen gelassen, und hierauf nochmals bei einer Temperatur von 70° bis 75° C. destillirt. Endlich wurde die Reinigung durch eine neue Digestion mit Chlorcalcium und eine Destillation vollendet. Ihr Siedpunkt fand sich unter 29″,9 Druck bei 71°,3 C. (160°,36 F.).

	I.	II.	III.	IV.
B	29,53 Zoll.	29,39	29,40	29,40
Lt	7°,70	7°,05	7°,90	8°,05
U	2°,39	1°,72	2°,28	2°,44
T	3°,939	3°,294	3°,717	4°,256
Z	5′ 35″	6′ 5″	6′ 0″	6′ 0″
Z′	8′ 20″	9′ 20″	8′ 55″	9′ 30″
D	20,974 Grm.	17,504	19,590	22,170

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
W	289,6 Grm.	292,1	285,2	283,7
L. W	46,94	46,78	46,83	46,94

Mittlere latente Wärme 46,87.

Oxaläther. — Der zu den folgenden Versuchen angewandte siedete unter 30″,7 Druck bei 184°,4 C. (396° F.). Specifische Wärme 0,457.

	I.	II.	III.
B	30,66 Zoll.	30,60 Zoll.	30,60 Zoll.
Lt	6°,20	7°,50	7°,60
U	2°,89	1°,50	2°,89
T	4°,744	3°,772	4°,333
Z	3′ 10″	5′ 35″	3′ 15″
Z′	7′ 25″	9′ 50″	8′ 30″
D	9,177 Grm.	7,335 Grm.	8,461 Grm.
W	284,3 Grm.	288,5	284,8
L. W	73,33	72,61	72,22

Mittlere latente Wärme 72,72.

Essigäther. — Dieser Aether, sorgfältig gereinigt, siedete unter 30 Zoll Druck bei 74°,6 C. (166°,36 F.). Seine specifische Wärme fand sich bei zwei Versuchen zu 0,471 und 0,477, im Mittel also 0,474.

	I.	II.	III.	IV.
B	29,92 Zoll.	29,90	29,90	29,89
Lt	10°,20	10°,50	10°,90	11°,10
U	2°,33	1°,94	1°,56	1°,78
T	4°,500	4°,012	3°,967	3°,711
Z	5′ 55″	3′ 50″	3′ 10″	3′ 35″
Z′	8′ 35″	6′ 45″	5′ 45″	6′ 30″
D	10,804 Grm.	9,524	9,468	8,761
W	283,0 Grm.	283,7	281,3	279,6
L. W	92,22	93,72	92,00	92,78

Mittlere latente Wärme 92,68.

Ameisenäther. — Die leichteste Methode, sich Ameisensäure zur Bereitung dieses Aethers zu verschaffen, besteht in der raschen Destillation von wasserhaltiger Oxalsäure. Beim Neutralisiren der übergegangenen sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron fällt der gröfsere Theil der Oxalsäure als oxalsaures Natron nieder, und bei Abdampfung erhält man ameisensaures Natron, gemischt mit etwas oxalsaurem

Digitized by Google

saurem. Ersteres kann ohne weiteres aetherisirt werden, da der Ameisenäther sich leicht und vollständig durch Destillation von dem Oxaläther trennen läfst. Der so erhaltene Ameisenäther liefert wahrscheinlich das leichteste Mittel zur Darstellung der Ameisensäure und deren Salze im Zustande der Reinheit. Der Ameisenäther siedet unter 30 Zoll Druck bei 54°,3 C. (129°,9 F.) Seine specifische Wärme fand sich bei drei Versuchen 0,485, 0,487 und 0,490, also im Mittel 0,485.

	I.	II.	III.	IV.
B	29,83 Zoll	29,57	29,57	29,57
Lt	11°,05	9°,20	9°,67	9°,55
U	1°,94	2°,00	1°,78	2°,28
T	4°,006	3°,572	3°,439	4°,061
Z	2′ 45″	3′ 50″	3′ 55″	1′ 40″
Z′	5′ 30″	6′ 20″	6′ 25″	4′ 10″
D	9,323 Grm.	8,508	8,092	9,379
W	281,9 Grm.	288,4	283,6	282,6
L. W	105,3	105,0	104,2	106,7

Mittlere latente Wärme 105,3.

Methyl-Alkohol. — Käuflicher Holzgeist war in einem Wasserbade mehrmals über einen Ueberschufs von Kalk abgezogen, und dabei das Erste und Letzte fortgegossen worden. Dann wurde er mit Chlorcalcium verbunden und nach der Methode von Kane gereinigt. Er siedete unter 30,2 Zoll Druck bei 65°,8 C. (150°,72 F.). Für seine specifische Wärme wurden in zwei Versuchen die Zahlen 0,611 und 0,615 erhalten, im Mittel also 0,613.

	I.	II.	III.
B	29,72 Zoll	29,72 Zoll	29,71 Zoll
Lt	11°,10	11°,90	12°,20
U	2°,50	1°,61	2°,61
T	4°,089	4°,539	4°,800
Z	4′ 5″	3′ 15″	2′ 35″
Z′	6′ 35″	5′ 50″	4′ 55″
D	4,039 Grm.	4,451 Grm.	4,743 Grm.
W	281,5 Grm.	281,3 Grm.	282,4 Grm.
L. W	264,0	262,4	264,6

Mittlere latente Wärme 263,7.

Digitized by Google

Methyljodid. — Zur Bereitung dieser Verbindung wurden 10 Grm. Phosphor in 50 Grm. gereinigten Holzgeistes gethan, und Jod in kleinen Mengen hinzugesetzt, so lange es sich noch löste. Die von der Flüssigkeit aufgenommene Menge Jod betrug etwa 69 Grm. Dann wurde die Flüssigkeit bei einer zwischen 70° und 90° C. (158° bis 196° F.) schwankenden Temperatur destillirt, das Destillat mit eiskaltem Wasser gewaschen und einem grofsen Ueberschufs von Chlorcalcium zugesetzt, mit welchem es nun drei Tage in Digestion stehen blieb. Hierauf wurde es drei Mal über Chlorcalcium rectificirt. Es siedete unter 29,6 Zoll Druck bei 42°,2 C. (108° F.) Die specifische Wärme wurde zu 0,158 angenommen.

	I.	II.	III.	IV.
B	29,71 Zoll	29,70	29,81	29,81
Lt	9°,50	9°,45	8°,80	9°,20
U	2°,06	2°,33	1°,56	1°,83
T	3°,689	3°,883	3°,417	3°,761
Z	5′ 15″	4′ 50″	4′ 50″	5′ 55″
Z′	7′ 40″	7′ 20″	7′ 25″	8′ 30″
D	21,465 Grm.	22,446	20,011	21,460
W	288,0 Grm.	286,9	291,0	282,0
L.W	46,06	46,39	46,00	45,83.

Mittlere latente Wärme 46,07.

Essigsaures Methyl. — Unreines essigsaures Methyl, erhalten durch Destillation eines Gemisches von gereinigtem Holzgeist, essigsaurem Natron und Schwefelsäure wurde mit Kalkmilch digerirt und darauf mit Chlorcalcium in Ueberschufs versetzt. Nachdem die Mischung 24 Stunden gestanden hatte, wurde der Aether abgegossen und mehre Tage mit Chlorcalcium digerirt, und endlich in einem Wasserbade destillirt, dessen Temperatur niemals 65° C. (149° F.) überstieg. Er siedete unter 30 Zoll Druck bei 55° C. (131° F.) Seine specifische Wärme wurde zu 0,47 angenommen.

	I.	II	III.
B	29,77 Zoll	29,78 Zoll	29,78 Zoll
Lt	10°,00	10°,10	10°,60

Digitized by Google

	I.	II.	III.
U	1°,44	2°,06	1°,94
T	3°,806	3°,633	3°,578
Z	4′ 35″	4′ 40″	4′ 35″
Z′	7′ 35″	8′ 5″	7′ 25″
D	8,485 Grm.	8,158 Grm.	8,040 Grm.
W	283,8 Grm.	284,2 Grm.	284,1 Grm.
L. W	110,0	110,3	110,2

Mittlere latente Wärme 110,2.

Ameisensaures Methyl. — Bereitet und gereinigt durch einen analogen Procefs wie den beschriebenen. Es siedete unter 29,6 Zoll Druck bei 32°,9 C. (91°,2 F.). Specifische Wärme zu 0,47 angenommen.

	I.	II.	III.	IV.
B	30,07 Zoll	30,07 Zoll	30,06 Zoll	30,06 Zoll
Lt	12°,70	13°,05	13°,00	13°,30
U	1°,17	1°,28	0°,94	1°,40
T	2°,289	2°,272	2°,417	2°,739
Z	3′ 45″	3′ 10″	3′ 15″	3′ 20″
Z′	6′ 5″	5′ 15″	5′ 25″	5′ 30″
D	5,380 Grm.	4,090 Grm.	5,736 Grm.	6,272 Grm.
W	289,0 Grm.	291,4 Grm.	294,5 Grm.	282,7 Grm.
L. W	116,7	116,7	117,7	117,3

Mittlere latente Wärme 117°,1.

Die vorstehende Resultate habe ich in der folgenden Tafel zusammengestellt. Die erste Kolumne enthält die latente Wärme für 1 Gramm eines jeden Dampfs, die zweite für 1 Liter, genommen bei der Siedhitze der Flüssigkeit unter dem mittleren Barometerdruck, bei welchen die Versuche angestellt wurden.

	Für 1 Gramm.	Für 1 Liter.
Brom	45,60	269,6
Phosphorchlorür . .	51,42	244,4
Schwefelkohlenstoff .	86,67	254,9
Zinnchlorid . . .	30,53	253,5
Wasser	535,90	318,3
Schwefeläther . . .	90,45	268,2
Alkohol	202,40	324,2
Methyl-Alkohol . .	263,70	303,5

Digitized by Google

	Für 1 Gramm.	Für 1 Liter.
Jodäther	46,87	254,7
Methyljodid . . .	46,07	252,8
Essigäther	92,68	287,9
Essigsaures Methyl .	110,20	303,6
Ameisenäther . . .	105,30	290,3
Ameisensaures Methyl	117,10	282,8
Oxaläther	72,72	291,4.

Aus einem flüchtigen Blick auf diese Tafel erhellt, dafs zwischen dem Volum des Dampfs und der latenten Wärme desselben eine allgemeine Beziehung existirt, dafs aber viele andere Elemente in Betracht zu ziehen wären, ehe die Natur dieser Beziehung genau bestimmt werden kann. In der That hat man aus einem Vergleich, ich glaube der latenten Wärme des Wassers und des Alkohols, gefolgert, es sey die latente Wärme gleicher Volume verschiedener Dämpfe gleich; allein die nun erhaltenen experimentellen Resultate unterstützen eine so einfache und allgemeine Beziehung nicht. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs der Satz, unter gewissen physikalischen Bedingungen, richtig sey; allein so lange diese nicht verwirklicht sind und das Resultat durch directe Versuche festgestellt ist, können wir nicht zu einer so allgemeinen Folgerung berechtigt seyn. Es ist wohl zu bemerken, dafs in obiger Tafel die latenten Wärmen gleicher Dampfvolume bei den respectiven Siedpunkten ihrer Flüssigkeiten gegeben sind, dafs aber, um den Vergleich vollkommen zu machen, es nöthig gewesen wäre, gleiche Dampfvolume genommen bei gleicher Temperatur zu untersuchen. Diefs hätte aber offenbar nicht anders gethan werden können, als durch Operiren unter sehr verschiedenen Drucken, und dadurch würde eine andere Quelle der Complication in die Resultate eingeführt worden seyn. Ein anderer hier in Betracht kommender Umstand, den ich noch hervorheben will, ist die Unsicherheit in Betreff der Molecular-Constitution einiger Dämpfe, nahe bei der Temperatur ihrer Verdichtung. Die neuen Versuche von Cahours[1])

1) Ann. Bd. 63. S. 593, Bd. 65. S. 420 und Bd. 67. S. 137.

Digitized by Google

lassen zwar wenig Zweifel, dafs die Dichtigkeiten der Dämpfe der Alkohole und der meisten Aetherverbindungen mit der Theorie bei allen Temperaturen übereinstimmen; allein die auffallenden Anomalien, welche die Essigsäure, die Ameisensäure, die Schwefelsäure, das Phosphorchlorid und einige ätherische Oele darbieten, zeigen, mit welcher Vorsicht wir die theoretischen Zahlen als wahre Ausdrücke der Dichtigkeit eines Dampfs nahe bei seinem Condensationspunkt aufzunehmen haben. Einige der Unregelmäfsigkeiten in den oben gegebenen Resultaten können vielleicht dieser Ursache zugeschrieben werden.

V. Einige Beobachtungen über die Phyllotaxis, nebst Beschreibung eines Divergenz-Goniometers; von Dr. J. Goldmann.

Nach einigen Gelehrten gelangt man nach einem ein- oder mehrmaligem Umgange um die Pflanzenaxe auf ein Blatt, welches vertikal über einem vorhergehenden steht, und ein Blattcyclus ist nach ihnen der Inbegriff aller zwischen einem Cyclarblatte und dessen Vertikalblatte liegenden Blättern. Nach andern hingegen sind zwei auf einander folgende Blattcyclen nie so gestellt, dafs das Cyclarblatt des einen Wirbels genau über dem Cyclarblatte des vorhergehenden Wirbels zu stehen kommt, solches vielmehr um eine Prosenthese fortschreitet.

Diese beiden entgegengesetzten Ansichten gaben mir Veranlassung zu eigenen Untersuchungen, und habe ich, um die Blattdivergenzen genau messen zu können, das unten beschriebene Instrument, welches ich, nach seinem Zwecke, Divergenz-Goniometer nennen möchte, construirt. Auch führten mich jene Ansichten zu der Frage, ob wir durch gewisse Bildungen an der Pflanzenaxe zu der Zahl der Elemente in einem Blattcyclus geleitet werden, im Falle die

Digitized by Google

auf einander folgenden Blätter in der Stellung dasselbe Verhältnifs stets beibehalten oder verändern, oder ob der Abschlufs eines Blattcyclus in der Willkühr des Beobachters liegt.

a. Einfache, aufwärts steigende Blattspiralen.

Bei *Prunus domestica*, *Salix alba* und andern Pflanzen hat man nach einem zweimaligen Umlaufe um den Stengel 5 Blätter überschritten; das sechste Blatt steht vertikal über dem ersten jener fünf, und somit ist die Divergenz, nach der bekannten Bezeichnung, $\frac{2}{5}$ des Stengelumfangs oder 144°.

Die Messungen ergaben

	Divergenz	auf dem kurzen Wege	auf dem langen Wege [1]).
bei Prunus:	des 1. Blatts vom zweiten	144°	216°
	„ 2. „ „ 3.	125	235
	„ 3. „ „ 4.	173	187
	„ 4. „ „ 5.	124	236
	„ 5. „ „ 6.	154	206
bei Salix:	„ 1. Blatts vom zweiten	142	218
	„ 2. „ „ 3.	130	230
	„ 3. „ „ 4.	160	200
	„ 4. „ „ 5.	144	216
	„ 5. „ „ 6.	144	216

Bei *Ribes floridum* sind ebenfalls nach einem zweimaligen Umgange um die Axe fünf Blätter überschritten; das sechste Blatt steht aber nicht vertikal über dem ersten, sondern es weicht 10° von demselben ab. Läfst man auch hier mit dem sechsten Blatte einen neuen Blattcyclus beginnen, so ergiebt sich ebenfalls die Divergenz $\frac{2}{5} = 144°$. Die Messung ergab folgende Resultate:

Divergenz	auf dem kurzen Wege	auf dem langen Wege.
des 1. Blatts vom zweiten	165°	195°
„ 2. „ „ 3.	148	212
„ 3. „ „ 4.	117	243
„ 4. „ „ 5.	130	230
„ 5. „ „ 6.	150	210

1) Zur Controle wurden beide Messungen gemacht.

Digitized by Google

Zur Controle dieser und aller Messungen, welche ich anstellte, habe ich auch die Divergenz des Cyclarblatts von jedem folgenden bestimmt. Bei *R. floridum* erhielt ich folgende Divergenzen:

des 1. Blatts vom zweiten 165°
„ 1. „ „ dritten 313
„ 1. „ „ vierten 70
„ 1. „ „ fünften 200
„ 1. „ „ sechsten 350.

Denken wir uns jene sechs Blätter in eine auf der Pflanzenaxe senkrechten Ebene projicirt, so folgen sie in der Projectionsebene hinter einander in der Ordnung: 1 4 2 5 3 6, und ihre Entfernung ist daher:

1. vom 4. = 70°,
4. „ 2. = 95°,
2. „ 5. = 35°,
5. „ 3. = 113°,
3. „ 6. = 37°,
6. „ 1. = 10°,

woraus sich die Richtigkeit der oben angegebenen Messungen für *R. floridum* ersehen läfst. Bei der Divergenz 144° ist in der Projectionsebene jedes Blatt vom andern 72° entfernt, und somit sind die Entfernungen aller Blätter vom ersten 1. 72°, 2. 72°, 3. 72°, 4. 72°, 5. 72°. Die Factoren 1, 2, 3, 4, 5 bilden also die natürliche Zahlenreihe. Wenn wir diese Reihe auch nicht absolut genau überall (bei $\frac{2}{5}$ Divergenz) finden, so ist die Annäherung an dieselbe doch immer vorherrschend; so ist z. B. bei *R. floridum* die Entfernung

des 1. Blatts vom 4. = 70° = 1. 70°,
„ 1. „ „ 2. = 165° = 2. 70° annähernd,
„ 1. „ „ 5. = 200° = 3. 70° „
„ 1. „ „ 3. = 313° = 4. 70° „
„ 1. „ „ 6. = 350° = 5. 70°.

Noch mehre Beispiele könnte ich anführen, in welchen der Winkel 144° nur in wenigen Fällen genau vorkommt.

Digitized by Google

Wir können daher unter Divergenz $\frac{2}{5}$ nichts anders verstehen, als dafs nach einem zweimaligem Umgange um die Axe 5 Blätter überschritten sind, keineswegs aber, dafs jedes Blatt von dem folgenden 144° entfernt ist; dieser Winkel ist vielmehr nur ein der Divergenz $\frac{2}{5}$ entsprechender, ideeller Divergenzwinkel.

Wir haben in der Bezeichnung „$\frac{2}{5}$ Divergenz" den Abschlufs eines Blattcyclus mit dem 5. Blatte angenommen und mit dem 6. einen neuen Cyclus beginnen lassen. Würden wir den Umstand, dafs das 6. Blatt vertikal oder fast vertikal über dem 1. steht, als Grund für unsere Annahme gelten lassen, so würde diese eine sehr willkührliche seyn; wir werden aber zu unserer Annahme durch die Zahl der Elemente (Blätter) in den Blüthenhüllen und meist auch in den Blüthen geleitet. Bei *Prunus domestica* und *Ribes floridum* haben wir einen verwachsen blättrigen, aber fünfzähnigen Kelch und eine fünfblättrige Krone, deren Blätter mit den Zähnen des Kelchs abwechseln; Kelch- und Kronspirale sind also fünfelementig, verlaufen in einer Ebene und sind von zwei, in eine Ebene projicirten Blattspiralen nur dadurch verschieden, dafs die Entfernungen ihrer Elemente obige Factorenreihe genau, die Elemente der Blattspiralen hingegen dieselbe nur annähernd geben, und dafs die Kronspirale um $\frac{1}{2}$ Prosenthese weiter gerückt ist.

b. Horizontal verlaufende Spiralen.

Die sich kreuzenden Blätter (*f. decussata*) bilden Blattpaare, welche, in eine Ebene projicirt, zwischen einander fallen. Ein solches Blattpaar gehört nach einigen Botanikern einer, in einer Ebene verlaufenden Spirale an, mit der Divergenz $\frac{1}{2}$, während das folgende Paar einer zweiten Spirale angehört, die bei demselben Divergenzwinkel um $\frac{1}{2}$ Prosenthese weiter gerückt ist. Nach anderen hingegen gehören solche Blätter zu zwei an entgegengesetzten Punkten der Axe entspringenden, parallel verlaufenden, fünfelementigen Spiralen, deren jede durch Abortiren drei Elemente verloren hat.

Es ist nicht selten der Fall, dafs an demselben Zweige

Digitized by Google

sowohl gegenständige Blätter, d. h. Blätter mit $\frac{1}{2}$ Divergenz und einem Vertikalabstande = 0, sich finden, als auch solche, welche bei derselben Divergenz einen Vertikalabstand haben, der gröfser als Null ist. An *Rhamnus catharticus* z. B. ergab die Messung für zwei auf einander folgende Blattpaare einen Divergenzwinkel von 180° bei einem Vertikalabstande = 0, für drei andere Paare hingegen bei demselben Divergenzwinkel einen Vertikalabstand von 1, 2 und 3 Linien. Der Divergenzwinkel zwischen einem Blatte eines unteren Paares und einem des folgenden Paares war im letzten, wie im ersten Falle, auf dem kurzen Wege 90°, auf dem langen 270°. In Folge dieses Abstands kann die Verbindungslinie der Insertionspunkte aller vier Blätter nicht eine Spirale seyn, vielmehr haben wir anzunehmen, dafs je zwei derselben einer besondern Spirale angehören, welche sowohl von den Blättern mit 180°, als auch von denen mit 90° Abstand gebildet seyn kann; im ersten Falle würden die Spiralen in einer Ebene verlaufen, im zweiten hingegen aufwärts steigen. Dasselbe Divergenzverhältnifs finden wir auch bei *Ligustrum, Syringa* u. a. Bei *Cornus* hingegen ergab die Messung den Divergenzwinkel eines Blatts eines unteren Paares von einem des folgenden Paares zu 144°, auf dem langen Wege zu 216°; bei *Fuchsia gracilis* auf dem kurzen Wege 55°, auf dem langen 305°.

Der Umstand, dafs bei *Fuchsia* u. a. auf derselben Höhe der Axe bisweilen 3 und auch 4 Blätter entspringen, führt uns zu der Annahme, das *Folia decussata* einem vierblättrigen Blattquirl angehören, dessen Elemente bis auf zwei abortirt sind.

Bezeichnen wir die Elemente der auf einander folgenden Blattpaare mit *aa'*, *bb'* u. s. f.

Die Elemente *aa'*, ebenso die jedes folgenden Paares, bilden unter einander die Divergenz $\frac{1}{2}$ = 180°, das Element *a* bildet hingegen bei *Syringa, Ligustrum* u. a. mit den Elementen *b* und *b'* auf dem kurzen Wege 90°, auf dem langen 270°, und somit fallen die Elemente *b b'*, wenn sie in die Ebene von *aa'* projicirt werden, zwischen die letz-

Digitized by Google

teren, und alle vier Elemente sind in der Projectionsebene gleich weit von einander entfernt. Denken wir uns die Elemente *bb'* eines Blattpaares von *Fuchsia* in die Ebene von *aa'* projicirt, so wechseln sie ebenfalls mit diesen ab, aber alle vier Elemente sind in der Projectionsebene ungleich weit von einander entfernt.

Wir haben jedes Blattpaar *aa'*, *bb'* u. s. f. als die Elemente einer in einer Ebene verlaufenden Spirale betrachtet, deren Elemente bis auf zwei abortirt sind; diese in der Blattspirale abortirten Elemente treten in den Blüthenhüllen wieder auf. In dem Kelche, wie in der Krone von *Syringa* sind die Elemente der Spiralen verwachsen, aber durch Einschnitte angegeben; die Lappen der Krone (die verwachsenen Elemente der Kronspirale) wechseln mit den stumpfen Zähnen des Kelchs (mit den Elementen der Kelchspirale) ab, und es ist somit die Kronspirale 45° oder $\frac{1}{2}$ Prosenthese, in Bezug auf die Divergenz in der Kelchspirale, weiter gerückt. In der Spirale der Staubblätter sind wieder zwei Elemente abortirt. Behalten wir die obige Bezeichnung bei und bezeichnen die respectiven abortirten Elemente in den Blattspiralen — um die Stellung der beiden Staubgefäfse zu bestimmen — mit $\alpha\alpha'$, $\beta\beta'$ u. s. f., so ist die Folge der Kelchelemente: $a\alpha a'\alpha'$, die der Kronelemente: $b\beta b'\beta'$. Die Spirale der Staubblätter rückt wieder 45° weiter, und somit stehen die beiden Staubblätter zwischen $b\beta$ und $b'\beta'$ und den Kelchzähnen $\alpha\alpha'$, welche den beiden abortirten Elementen in der Blattspirale entsprechen, gegenüber. Bei *Fuchsia* sind die Elemente der Kronspirale nicht verwachsen, im Uebrigen aber findet dasselbe Verhältnifs statt. Die acht Staubblätter dieser Pflanze gehören zu zwei Spiralen: die Elemente der vorderen Spirale stehen den Kelchlappen, die der hinteren Spirale den Blumenblättern gegenüber. Bei *Nerium Oleander* stehen je drei Blätter auf gleicher Höhe der Axe; sie bilden somit einen dreielementigen Quirl und sind, nach der Messung, 120° von einander entfernt. Die Elemente eines nächstfolgenden Quirls wechseln mit denen des vorhergehenden ab, woraus

Digitized by Google

folgt, dafs jedesmal der dritte Quirl vertikal über dem ersten steht. Es kann jeder solcher Quirl als eine horizontal verlaufende Spirale, und zwei auf einander folgende Quirle können von drei auf derselben Höhe entspringenden Spiralen gebildet betrachtet werden. Der Umstand, dafs auf derselben Höhe der Axe bisweilen auch zwei Blätter mit 180° Divergenz auftreten, lehrt, dafs bei *Nerium* ein Abortus von Blättern vorkommt; wenn aber ein Blatt abortiren kann, so können auch mehre Blätter abortiren. Nach einem Abortus von drei Blättern, finden wir die beiden übrig gebliebenen diametral gegenübergestellt, und, wenn zwei Blätter abortirt sind, bilden die drei übrig gebliebenen die Divergenz $\frac{1}{3}$. Es verändert sich also bei einem Abortus nicht allein die Zahl, sondern auch die Stellung der Blätter. Wir haben hierbei angenommen, dafs die Blattquirl ursprünglich fünfblättrig sind, und wurden zu dieser Annahme durch die Theilung der Blüthenhüllen und durch die Zahl der Staubgefäfse geführt.

Beschreibung des Instruments (Fig. 12. Taf. III.)

Eine Metallscheibe (*a*) mit einem genauen Theilkreise ruht auf einem Ständer (*A*). In der ausgehöhlten Axe der Scheibe (*a*) liegt eine zweite (*b*), welche mittelst vorspringender Kante auf der ersteren ruht, eine der Länge nach gespaltene, auf ihr senkrecht stehende Säule (*c*) trägt, und mittelst des Knopfes (*d*) gedreht werden kann. Durch die ausgehöhlten Axen beider Scheiben geht eine Hülse (*e*) und durch diese ein Stab (*g*), der in eine Spitze (*f*) ausläuft und an seinem unteren Ende mittelst eines gereiften Schraubenkopfes (*k*) auf- und abwärts zu schieben und zu drehen ist.

Auf die Spitze (*f*) wird ein gerader Zweig, an welchem durch einen mit seiner Axe parallelen Schnitt die Blätter und Axillarknospen fortgenommen sind, vertikal aufgesetzt, so dafs er mit der Säule (*c*) parallel steht; der Stab (*g*) wird dann in seiner Hülse so weit gehoben und gedreht, bis das durch die Spalte der Säule (*c*) gehende Visier (*h*) auf das Mark einer abgenommenen Axillarknospe zeigt.

Digitized by Google

Darauf wird die innere Scheibe (*b*) um ihre Axe so weit gedreht, bis das in der Spalte der Säule (*c*) emporgeschobene Visier (*h*) genau auf das Mark der nächstfolgenden Knospe zeigt. Die Grade, um welche die innere Scheibe gedreht werden mufs, damit das Gesagte eintritt, geben dem Divergenzwinkel oder horizontalen Abstand von zwei auf einander folgenden Blättern und Axillarknospen.

VI. *Ueber einen Apparat für die subjectiven Farben-Erscheinungen; von C. A. Grüel in Berlin.*

Es liegt oft in der Möglichkeit, die Wahl der Hülfsmittel für physikalische Experimente, vorzugsweise die der Optik angehörenden, so zu treffen, dafs die Anschauung erleichtert und das Interesse an dem Vorgange gesteigert wird, indem man einerseits subjectiv wahrnehmbare Erscheinungen mehr objectiv, andrerseits die Apparate bequemer oder für Collegien-Versuche geeigneter zu machen sucht.

Dieser Ansicht folgend, habe ich z. B. der rotirenden Scheibe, welche man zur Demonstration der Instantaneität des electrischen Lichts anzuwenden pflegt, indem man ihre aus schwarzen und weifsen Radien bestehende Sternfigur zeitweise durch elektrische Funken beleuchtet, eine vertikale Stellung gegeben und zur Vermittelung ihrer Drehung ein freistehendes Uhrwerk verfertigt und benutzt. Diese Anordnung ist für den Experimentator nicht allein sehr bequem, sondern, wenn man in der Nähe der Scheibe, am besten zwischen den Kugeln eines Henley'schen Ausladers, Entladungsfunken, aus einer mit Letzterem verbundenen Kleist'schen Flasche, die ihrerseits mit dem Conductor einer thätigen Maschine in Verbindung steht — überspringen läfst, so erscheint die strahlige Figur der Scheibe bei jedem Funken mit einem solchen Glanz, dafs dieser hübsche Ver-

Digitized by Google

such selbst dem gröfsten Auditorio deutlich sichtbar werden mufs.

Die Benutzung des aus Fig. 13. Taf. III. ersichtlichen Uhrwerks, dessen obere Achse *a*, die beliebige Auswechselung verschiedenartiger Scheiben, und zugleich durch eine bei *b* angebrachte Druckschraube die Regulirung ihrer Rotations-Geschwindigkeit gestattet, hat eine Vervollständigung dieses Apparats herbeigeführt, welche ihn zu mehreren andern physikalischen Zwecken in hohem Grade brauchbar macht und das Motiv der gegenwärtigen Mittheilung bildet.

Herr Professor Dove hat nämlich vor längerer Zeit die von ihm selbst bereits in der hiesigen Akademie mitgetheilte und durch Versuche erläuterte Beobachtung gemacht, dafs eine von aufsen nach innen schmäler werdende und mit ausgewählten lebhaften Farben gemalte Schneckenlinie, ähnlich der Fechner'schen Figur, bei ihrer Umdrehung, unter gewissen Bedingungen, die Eigenschaft hat, auf dem unbemalten Raum der Farbenscheibe die complementare Farbe der Figur in einer solchen Lebhaftigkeit hervorzurufen, dafs selten ein Auge für diese subjective Farbenerscheinung unempfindlich befunden werden dürfte. Diese eben geschilderte Reaction findet am auffallendsten statt, wenn die Scheibe, nachdem ihre freie und ziemlich rasche Rotation einige Sekunden lang beobachtet worden, mittelst der Druckschraube in ihrer Bewegung gehemmt und verlangsamt wird; auch ist die Richtung, in welcher sie rotirt, nicht ohne wesentlichen Einflufs.

Dreht sich die Scheibe links herum, so entsteht im Auge die Empfindung einer Erweiterung der Schneckenlinie und diefs ist der günstigere Fall, von dessen Gegentheil man sich überzeugen kann, wenn dieselbe Scheibe auf den anderen hinteren Theil der Axe aufgesteckt wird, wo die Figur, im anderen Sinne rotirend, eine scheinbare Contraction zu erleiden scheint. Die grüne Farbe z. B. reagirt unter diesen Verhältnissen so stark, dafs der weifse Grund der Scheibe complett und oft ziemlich dunkel rosenroth her-

Digitized by Google

vortritt. Die Ursache der Lebhaftigkeit dieser Färbung mufs wohl darin gesucht werden, dafs das Auge unter dem fortdauernden Einflufs der rotirenden Figur keinen Ruhepunkt findet, daher die Erregung der Complementarfarbe auf dem ebenfalls nie ruhenden Weifs in jedem Moment erneuert wird. Mittelst der schwarz und weifs strahligen Figur ist auch die von Fechner in diesen Ann. 1847, Stück 5 beschriebene Gitter-Erscheinung deutlich zur Anschauung zu bringen.

Dem Apparat habe ich nun ferner beigefügt: eine Scheibe für Erzeugung des Weifs durch die Vereinigung der sieben prismatischen Farben. (Das von Newton angegebene relative Verhältnifs dieser sieben Farben erfordert eine Abänderung nach Maafsgabe der Natur und Eigenschaften der uns gegenwärtig zu Gebot stehenden Pigmente; sie kann nur auf rein empirischem Wege gefunden werden). Mehrere Scheiben für die Mischungsfarben, andere für die Theorie der Wellenbewegung, die stroboskopischen Scheiben, aufserdem eine Sirene nach der von Opelt angegebenen Einrichtung, vier Reihen Löcher enthaltend, welche durch Anblasen, mittelst einer Glasröhre, die Töne des Accords geben. Das Ende dieser Glasröhre mufs, um reine und bestimmte Töne zu erhalten, eine etwas engere Oeffnung als die Löcher der Scheibe haben. Die Newton'sche Scheibe erfordert eine schnelle Drehung, man kann diese begünstigen durch Beschleunigung des vorletzten Zahnrades, alsdann entsteht ein möglichst ungeschwächtes Weifs.

VII. *Ueber Scheiben zur Darstellung subjectiver Farben; von H. W. Dove.*

Die bekannte Erfahrung, dafs, wenn man ein farbiges, vor einem weifsen Grund gehaltenes, Papier schnell vor diesem hinwegzieht, die bisher verdeckte Stelle in complementarer

Digitized by Google

Färbung erscheint, hat mich zu der Construction von Scheiben geführt, welche die subjectiven Farben mit einer Lebhaftigkeit zeigen, welche jeden überraschen wird, der die damit anzustellenden Versuche das erste Mal sieht. Sie verdienen daher, da sie vorzüglich geeignet sind, einem grofsen Kreise von Zuhörern die Erscheinung zu zeigen, wohl eine kurze Erwähnung.

Im 45. Bande dieser Annalen p. 227 hat Fechner um Abstufungen reinen Grüns zu erhalten, Scheiben construirt, in welchen auf weifsem Grund eine schwarze Figur sich befindet, deren Umfang eine archimedische Spirale ist. Er bemerkte dabei subjective Farbenerscheinungen. Ich hatte zum Behuf meiner Versuche für einen Farbenkreisel mir ähnliche Scheiben construirt, in denen ganz auf dieselbe Weise, wie hier Weifs und Schwarz, complementare Farben aufgetragen waren. Die dabei hervortretenden Erscheinungen veranlafsten mich nun die einzelnen Farben auf weifsem Grund zu untersuchen. Diese Scheiben, auf das von Hrn. Grüel beschriebene Stativ angebracht, zeigen dieselben Erscheinungen bequemer in einer lothrechten Ebene.

Wenn man verschiedenen Individuen diese Versuche zeigt, so ist es höchst auffallend, wie die Augen derselben für einen bestimmten subjectiven Farbeneindruck besonders empfänglich sind, für einen anderen weit weniger. Das Urtheil, bei welcher Farbe die complementare Färbung am lebhaftesten hervortritt, fällt daher, wenn viele die Versuche gleichzeitig sehen, äufserst verschieden aus. Auch ist die Rotationsgeschwindigkeit verschieden; sie ist für das Maximum der Wirkung bei den weniger empfänglichen Augen gröfser als bei den sehr empfänglichen.

Ich habe noch andere Scheiben construirt, welche ebenfalls die subjectiven Erscheinungen sehr schön zeigen. Auf schwarzem Grund werden zwischen zwei concentrischen Kreisen, deren Mittelpunkt die Drehungsaxe ist, Kreise gezeichnet, deren Durchmesser der Abstand derselben, und die, indem sie die concentrischen Kreise und sich selbst berühren, einen zusammenhängenden Ring bilden. Diese Kreise

Digitized by Google

sind nun abwechselnd farbig und weifs. Bei schneller Drehung stellt sich das Ganze als ein gefärbter Ring dar, indem das beigemischte Weifs die Intensität des Farbeneindrucks vermindert. So wie aber die Drehung nachläfst, treten die weifsen Kreise mit der lebhaftesten subjectiven Farbe hervor.

Dabei zeigt sich eine sehr merkwürdige optische Täuschung. Die Kreise erscheinen nämlich als schmale Ellipsen, deren Längenaxe dem Drehungsmittelpunkt zugekehrt ist. Der Grund ist der: man glaubt auf dem gegebenen Raume mehr Kreise zu sehen, und sie scheinen daher in der Richtung der Rotation schmäler.

Auf einem senkrechten Stativ, wie das Grüelsche, kann man auch Weifs durch dioptrische Farben darstellen. Ich wählte drei lebhaft gefärbte kreisförmige Gläser, die sich zusammen genau zu einem schwachen Grau neutralisiren. Sie wurden in den concentrischen Ring so eingefügt, dafs sie die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bildeten. Bei der Rotation sieht man beim Durchblicken eine weifse Fläche farblos.

Bei den oben erwähnten Versuchen kommt es auf die Wahl der Farben sehr an, um die Erscheinungen in grofser Deutlickkeit zu sehen. Sind die Farben rein, so zeigen diese Scheiben, wenn man mehrere neben einander aufstellt, zugleich die Absorptionsphänomene durch farbige Gläser in überraschender Deutlichkeit. Während z. B. eine lebhafte Farbe durch ein anders gefärbtes Glas gesehen, vollkommen schwarz wird, verschwindet hingegen die Spiralfigur vollständig auf dem weifsen Grunde, wenn man die Scheibe durch ein gleichgefärbtes Glas betrachtet. Man glaubt nur eine weifse Scheibe zu sehen mit der Färbung, die das Glas dem weifsen Grund giebt.

Herr Grüel hat auf die Auswahl der Pigmente grofse Sorgfalt verwendet. Die zu den Farben entsprechenden Gläser kann man sich natürlich nur durch eigene Auswahl verschaffen.

Digitized by Google

Namenregister

über die Bände LXI bis LXXV und den Ergänzbd. II.

(In der Bändezahl ist nur der Ueberschufs über LX. angegeben; E. bezeichnet den Ergänzungsband.)

A.

D'Abbadie, Trockenheit der Luft in Abessyn, VIII, 572.
Academie zu Erfurt, deren Programm, VI. 462 — do. zu Wien, deren Preisaufgabe, XIV. 597.
Acosta, Schlammauswurf des Vulk. v. Ruiz IX. 60.
Aimé (G). Reflexions-Anemomet, X. 578. — Zusammendrückbark. der Flüssigkeiten, E. 228.
Airy, Gleichh. f. d. unter d. Wirk. des Magnetism. stehende Licht, X. 272. Ueb. Brewster's neue Zerleg. d. Sonnenlichts, XI. 393 (s. Brewster).
Alexander, Neues Hydromet. X. 137.
Allan, Wachsen d. Korall., IV. 605.
Allen, Mechan. Kraft d. Niagarafalls, II. 447.
L'Amy, Buchstaben vom Donnerwetter abgedruckt, VII. 587.
Amici, Neuer Polarisat.-Apparat, IV. 472. — Beschrb. eines kleinen achromat. Mikroskops, IV. 476.
Andrews, Temperat.-Verändr. b. Austausch v. Basen, VI. 31. — Wärme-Entwickl. b. Verbind. von Körp. mit Sauerstoff und Chlor, XV. 27 u. 244. — Specif. Wärme d. Broms, XV. 335. — Latente Wärme d. Dämpfe, XV. 501.
Andriessen, Neue Einricht. d. Goldblatt-Elektromet., II. 493. — Abändr. d. Heronsbrunn., IV. 332.
Arago, Nordlichtartige Wolk, II. 390. — Zur Geschichte d. Thermomet., III. 122. — Neue Beleuchtungsweise der Mikrometerfäden, XI. 96. — Neues doppeltbrech. Ocular-Mikromet., XI. 405.
Arppe, Einige Verbind. d. Wismuths, IV. 237.

B.

Babinet, Bestim. d. Dispersion in durchsicht. Substanzen, die nur in sehr kl. Stücken zu haben sind, VII. 139. — Ueb. d. feurig. Wolk. d. Sonne als planetare Mafs., VIII. 214. — Starke Magnete aus weich. Eisen ohne elektr. Ströme, IX. 428. — Ueb. Brewster's Neutralpunkt, IX. 462.
Baden, Powell, s. Powell.
Baer, Einige Verbind. d. Phosphorsäure, namentl. d. Pyrophosphors., XV. 152.
Bailly, Meteorolog. u. hypsometr. Beob. aus Guatemala, IX. 469.
Bancalari, seine diamagnet. Entdeckung, XIII. 257. 286.
Barfufs, Construkt. zusammengesetzter Mikroskope, VIII, 88.
Barreswil, Wasserzersetz. durch Metalle bei Gegenwart v. Säuren und Salzen, VI. 449.
Barry, Neue empir. Formel für d. Spannkraft d. Wasserdampfs, E. 177.
v. Baumhauer, Muthmafsl. Ursprung d. Meteorst, nebst Analys. d. am 2. Jan. 40 bei Utrecht gefallenen, VI. 465.
Becquerel (E), Gesetze d. elektrochem. Zersetz, V. 461. — Ueb. d. elektr. Leitverm. starrer u. flüss. Körp., X. 243. — S Moser.
Beetz, Einige Erschein d Volt. Zersetz., I. 209. — Ueb. d Kobaltoxyde u. einige Verbind. derselben, I. 473. — Ueb. d. Anlaufen d. Eisens u. dess. Zusammenhang mit d. Passivität, II. 234. —

Digitized by Google

Volt. Polarisat. d. Eisens, VII. 186, — Veränd. d. elektromot. Kraft d. Eisens, VII. 365 (geg. Martens). — Wirk. d. freien Sauerstoffs in d. galv. Kette, XIV. 381. — (Mit du Bois-Reymond). Zur Theorie d. Nobili'schen Farbenringe, XI, 71.

Beinert, Meteoreisenfall zu Braunau, 14. Jul. 1847, XII. 170.

Bellevue (Fleurieu de) Regenmenge zu Rochelle, I. 415.

Belli, Neuer Condensat.-Hygrometer, VII. 584.

Berlin, Atomgew. d. Chroms, VII. 258.

Bertin, Magnet. Circular-Polarisation, XIV. 143. XV. 420.

Berzelius, Ueb. die Allotropie einf. Körp, I. 1. — Atomgew. d. Schwefels u. Goldes, V. 319. — Ansicht. in Betreff d. organ. Zusammensetz., VIII. 161. — Bildung eines wissenschftl. Systems in d. Mineralog., XI. 465. — Sein Tod, XIV. 598.

Bineau, Dichte des Essigsäuredampfs b. verschiedn. Temp., III. 596. — Dichte d. Dampfs d. Ameisensäure u. Schwefelsäurehydrats, V. 424. — Relation v. Dampfdichten zu d. chem. Aequiv., X. 172.

Bingham, Aerolithenfall auf d. Sandwich-Ins, E., 367.

v. Blücher, Umwandl. d. Rohrzuckers in Milchsäure, III. 425.

Böttger (Rud.), Einfach. Verfahr. Stahllamellen z. Max. der Tragkraft zu magnetisir., VII. 112. — Amalgamat. d. Stabeis., Stahls u. Gufseisens, VII. 115. — Gewinn von reinem Eisen incohärent. Gest. durch Galvanismus, VII. 117. — Ueb. Faraday's neuste Entdeck., VII. 290. — Ueb. d. durch Elektromagn. im polaris. Licht sich kundgebende Molekul-Aendr. in flüss. u. fest. Körp., VII. 350. — Analys. v. Schiefsbaumw., X. 320.

Bois-Reymond (du), Zur Theorie der Nobili'schen Farben, XI. 71, (s. Beetz). — Untersuch. üb. thier. Elektr., XV. 463.

Bolzano, s. Doppler.

Bonjean, Schwefel auf v. Blitz getroffenen Metall, IX. 534.

Bonnafont, Medicin. Anwend. d. Stimmgabel, V. 448.

Borissiak, Meteorsteinfall bei Werschne Tschirskaja Stanitza, E. 366.

Botzenbart, Ueb. das an farbig. Körp. reflect. Licht, VIII. 291. — Abändr. der Haidenger'sch. Lichtbüschel, X. 399.

Bouissingault, Ueb. d. Geruch bei Blitzschläg., VIII. 448.

Boutigny, Sein Werk, X. 580.

Bouton, Regenmenge u. Verdunstung zu Fort Louis, I. 414.

Bravais, Blitze ohne Donner, VI. 532. — Ueb. d. weifsen Regenbogen, VIII. 35, E. 562. — Sonnenringe beobacht. in Paris, IX. 465. — Optische Erschein. bei Wolk. mit Eistheilch., E. 500. — Refractions- u. Dispersions-Index d. Eises, E. 576. — S. Lottin u. Martins.

Breda (Van), Erwärm. d. Eisens b. Magnetisir., VIII. 552. — Licht-Erschein. b. d. Volt. Säule, X. 326.

Breguet, App. z. Mess. der Geschwindigk. eines Geschosses in verschiedn. Punkten seiner Bahn, IV. 459.

Breithaupt, Ueb. d. Manganerze, deren Krystallisat. in d. holoëdr. Abth. d. rhomb. Syst. gehört, I. 187. — Zwei neue Kupfermin. aus d. Ordn. d. Glanze, I. 671. — Fundort des Cubans, I. 675. — Vorläuf. Not. über ein Allanitähnliches Min, II. 273. — Krystallisation d. Okenits und Dysklasits, IV. 170. — Ueb. d. Nickel-Biarseniet, IV. 184. — Unters. d. Xanthokons, IV. 272. — Loxoclas, ein neues Glied d. Felsitgatt, VII. 419. — Merkw. Felsit v. Marienberg, VII, 421. — Neue Minerale (Mangano-Calcit, Plinian, Stannit, Kastor u. Pollux, Spinellus superius, Zygadit), IX. 429. — Pistomesit, mit Rücksicht auf Mesitin, X. 146.

Brewster (D), Ursache d. Farb. d. irisir. Agats, I. 134. — Com-

Digitized by Google

binat. verläng. directer Eindrücke auf d. Netzhaut mit deren Complement, I, 138. — Ueb. d. Brech. d. ordentl. Strahls im Kalkspath, II. 590. — Neuer Neutralpunkt b. Polarisat. d. Atmosph., VI. 456. — Schreib. darüb. an A. v. Humboldt, VII. 592. — Wirk. des chrysammins. Kalis auf gem. u. polaris. Licht, IX. 552. — Ueb. s. neue Zerleg. d. Sonnenlichts, gegen Airy, XI. 397. — Zerleg. u. Zerstreuung d. Lichts in starren und flüss. Körp., XIII. 531. — Ueb. d. Elementarfarb. d. Sonnenspectrums, gegen Melloni, XV. 81,

Brockelsby, Irisirend. Silber, X. 204. — S. G. Karsten.

Brockedon, Künstl. dichter Graphit, E. 362.

Brooks, Zerleg. d. körn. Albits v. Gotthardt, I. 392. — Doppelsalze aus Quecksilber-Oxydul u. Oxyd., VI. 63.

Brücke, Bluten d. Rebstocks, III. 177, (S. H. Karsten). — Verhalt. d. opt. Medien d. Auges geg. Licht- u. Wärmestrahlen, V. 593. — Nachtrag dazu, IX. 549. — Wesen d. braunen Farbe, XIV. 461. — Aufeinanderfolge d. Farb. in d. Newton'sch. Ringen, XIV. 582.

Brunner (jun.), Ueb. d. Dichte d. Eises bei verschiedn. Temp., IV. 113. — Ueb. d. Cohäsion d. Flüssigk. X. 481.

Brunner (sen.), Ueb. natürl. und künstl. Ultramarin, VII. 541. — Bestim. d. Kohlensäure in Salzverbind., VIII. 272. — Beitrag z. Eudiometrie, E. 509.

Buff, Ueb. d. Maafs d. elektromotorischen Kräfte, XIII. 497.

Bunsen, Phys. Beob. üb. d. Geisire Islands, XII. 159.

Buijs-Ballot, Akust. Versuche auf d. Niederländ. Eisenbahn, nebst Bemerk. z. Theorie v. Doppler, VI. 321. — Abhängigk. der Krystallf. d. Minerale von ihr. Atom., VII. 433. — Einfl. d. Rotation d. Sonne auf d. Temp. unserer Atmosphäre, VIII. 205. — Einiges üb. d. Dove'sche Drehungsgesetz, VIII. 417. 553. — Wirk. ungleich. Erwärm. auf Windricht.; Wärmewirk. d. Mondes, X. 154. — Einfl. v. Temp. auf d. Synaphie, XI, 177. — (S. Merian).

C.

Cahours, Dichte d. Essigsäuredampfs b. verschiedn. Temp., III. 593. — Dichte d. Dämpfe zusammengesetzter Körp., V, 420. — Dichte d. Phosphorchloriddampfs, VII. 137.

Caldecott, Bodentemp. v. Trevandrum, E. 191.

Callan, Neue Volt. Batt., XII. 495. — Neueste do., XV. 128.

Cangiano, Gegenwärt. Höhe des Vesuvs, VIII. 304.

Casselmann, Einige im Kreise d. Kohlenzink-Kette beob. Lichterschein., III. 576. — Einfl. der Gewitt. auf d. Drähte elektromagn. Telegraphe, XIII. 609.

Cauchy, Reflex. d. Lichts an Metall., XIV. 543.

Chancourtois, Wasser und Natron d. Wan-Secs, IX. 479.

Channiug, Hitze durch starre Kohlensäure, VI. 268.

Chevandier, s. Wertheim.

Chodnew, Untersuch. eines Glimmers v. Vesuv, I. 381. — Ueb. d. rothen Albit, I. 390

Choron, Abänder. des Leidenfrost'schen Versuchs. III. 352.

Claus, Entdeck. eines neuen Metalls (Rutheniums), IV. 192. — Ueb. d. Polin v. Osann, IV. 622. — Untersuch. d. Platinrückstände nebst vorläuf. Ankünd. eines neuen Metalls, V. 200.

Clausius, Lichtzerstreuung in d. Atmosph. u. Intens. d. durch d. Atmos. reflect. Sonnenlichts, XII. 295.

Clouston, Cylindr. Schneemassen auf d. Orkneys., XIV. 160.

Cooper, Verbesser. d. Wollaston'schen Instr. z. Mess. d. Brechvermögens, II. 608.

Cotta, Bemerk. zum Aufsatze v. Frapolli, X. 333.

Digitized by Google

Crahay, Niedrigk. d. Temp. im Petersberge b. Maestricht, III. 166.
Credner, Vorkom. d. vanadins. Kupfers u. Mangankupfers b. Friedrichsrode, XIV. 546.

D.

Dabbadie s. D'Abbadie.
Daguerre, Neues Verfahr. d. empfindl. Schicht auf Platt. zu photograph. Bild. zu bereit., II. 80.
Damour, Ein b. Zersäg. verknall. Obsidian, II. 287.
Danger, Leucht. d. Quecksilbers, VIII. 303.
Daniell u. Miller (W.A.), Nachträgl. Unters. üb. die Elektrolyse secundär. Verbindungen, IV. 18.
Darwin, Verbreit., Entstehung u. Beschaffenheit der Koralleninseln, IV. 563.
Daubrée, Goldgehalt des Rheinsands, VIII. 582. — Wärmemenge z. jährl. Verdampf. des Wassers auf d. Erdoberfläche u. mechan. Kraft d. auf d. Continenten fliess. Gewäss., XI. 173.
Degenhardt, Sauerwass. vom Paramo de Ruiz, XI. 444.
Delesse, Erschein. b. Schmelz. d. Gebirgsarten, XIII. 454.
Desains, Spec. Wärme d. Eises, V. 435. — Schmelz. d. Phosphors X. 315. — S. Provostaye.
Descloizeaux, Zwei Diamante m. fest. Stern im Innr., IX. 477.
Despretz, Ausdehn. d. flüssigen Wassers unter 0°, II. 284. — Gränze hoher u. tief. Töne, V. 440.
Dewey, Ungewöhnl. Wellen d. Ontario-Sees, E. 630.
Döbereiner, Neue Beitr. z. Gesch. d. chem. Dynamik d. Platins, IV. 94.
Don, Regenmenge in Algier, XI. 581.
Donny, Cohäsion d. Flüssigk. u. deren Adhärenz an starr. Körp., VII. 562. — (mit Mareska) Wirk. liqueficirt, Gase, IV. 532.
Doppler, Bemerk. zu s. Theorie d. farb. Lichts d. Doppelsterne, Rechtfertig. gegen Buijs-Ballot, VIII. 1. — Neue Leist. im Gebiet d. Apparatenlehre, Akustik, Optik u. opt. Astronomie, dargestellt von Bolzano, XII. 530.
Dove, Ladungsstrom d. elektr. Batterie, IV. 81. — Bemerk. gegen Henrici, VII. 259. — Ueb. d. v. Drehungsgesetz abhängig. Drehungen d. Windfahne im Gegensatz der durch Wirbelwinde veranlafsten, VII. 297. — Ueber directe Prüf. d. Drehungsgesetzes auf d. nördl. Erdhälfte, u. üb. Wahrnehm. desselb. auf d. südl., VII. 305. — Verschiedenh. d. amerik. u. asiat. Kältepols in Bezug auf ihre Ortsveränd. i. d. jährl. Periode u. s. w., VII. 318. — Zusammenh. d. Temp.-Veränd. d. Atmosph. u. d. ober. Erdschicht mit d. Entwicklung d. Pflanz., VIII. 224. — Ueb. d. tägl. Veränd. d. Temp. d. Atmosphäre, IX. 526. — Tägl. Veränd. d. Baromet. in d. heifs. Zone, X. 372. — Darstell. d. Weifs aus Complementarfarb. u. opt. Erschein. bei rotirendem Polarisat.-Apparat, XI. 97. — Subject-Farben beim Farbenkreisel, u. Methode dessen Umdrehungsgeschwindigk. zu messen, XI. 112. — Beschrb. d. Stephanoskops, XI. 115. — Depolarisation d. Lichts, XI. 115. — Opt. Täusch. auf d. Eisenbahn, XI. 118. — Ueb. Ströme v. Flaschensäulen, XII. 406. — Ueb. Scheiben z. Darstell. subjectiv. Farb., XV. 526.
Draper, Ob Capillarität e. elektr. Phänom., VII. 284.
Drayton, Spiegelbeleg. m. Silber, VI. 454.
Dub, Ueb. d. Anker d. Elektromagnete, XIV. 465.
Dubois, s. Bois-Reymond (du).
Duflos, Zerleg. d. Braunauer Meteoreisens (mit Fischer, s. Diesen), XII. 475. — Zerleg. d. Meteoreisens von Seeläsgen, XIV. 61,
Dujardin, Magneto-elektr. Maschinen, VII. 44.
Dupasquier, Blaues Licht nicht blofs vom Gold durchgelass., VI. 452.
Dutrochet, Ob d. Magnetism. auf d. Saftbeweg. d. Chara vulg. einwirke, IX. 80.

Digitized by Google

E.

Ebelmen, Kieselsäure-Aeth., III. 174. — Borsäure-Aeth., III. 175. — Durchsicht. Kieselerde u. künstl. Hydrophan, VI. 457.
Eckeberg, Schon Eisensäure gesehen, II. 288.
Ehrenberg, Struct. d. Hirnsandes d. Zirbeldrüse d. Mensch., XV. 326.
Elias, Einfach. Verfahr. Stahlstäbe zu magnetisir., II. 249. — Bemerk. üb. d. von Böttger angegeb. Abändr. s. Verfahrens, VII. 356.
Emsmann, Opt. Täusch. am rotirend. Abplattungsmodell, IV. 326.
Erdmann (A.), Atomgew. d. Zinks, II. 611.
Erman (A.), Meteoreis. i. Rufsland, I. 676. — Gesetze d. Absorpt. d. Lichts i. Jod- u. Bromdampf, III. 531. — Bestimm. d. magn. Inclin. u. Intens. z. Berlin, VIII. 519. — Bemerk. geg. Müller's opt. Vers., IX. 417. — Erwiderung Müller's darauf, X. 115.

F.

Faraday, Liquefact. u. Solidificat. v. Gasen, IV. 467, E. 193 u. 219. — Ueb. d. magnet. Relat. u. Charact. d. Metalle, V. 643. — Seine neueste Entdeck. u. deren Zusammenhang mit Seebeck's Transversalmagnetismus, VII. 439, (S. Böttger). — XIXte Reihe v. Experiment. Untersuch. über Elektr. (Magnetisir. d. Lichts u. Beleucht. d. Magnetkraftlinien.), VIII. 105. — XXste Reihe (Neue magnet. Wirk. und magnet. Zustand aller Subst.), IX. 289. — XXIste Reihe (Fortsetz. d. vorhergehend.), X. 24. — Verhalt. d. Lichts z. Magnetism. u. Unterschied zw. ferromagnet. u. diamagnet. Zuständ. d. Materie, X. 283. — Gefrier. d. Quecksilb. im glühend. Tiegel, X. 580. — Diamagnet. Eigenschaften d. Flamm. u. d. Gase, XIII. 257, — Ueb. Gutta Percha, als Elektr. Isolator., XIV. 154.
Fargeaud, Ueb. Blitzschläge auf d. Strafsburger Münst., VI. 544.
Fechner, Ueb. d. Verknüpf. d. Faraday'sch. Inductionserschein. mit Ampère's elektrodynamisch. Ersch., IV. 337.
Feilitzsch (O. v.) Ausfl. d. Flüssigk. aus Oeffnung in dünn. Wand u. s. w., III. 1 u. 215.
Fermond, Ueb. d. Entstehungsweise d. Töne, II. 576 u. 580.
Fiedler, Ein Erzgang, der Kalkschlott. durchsetzt, VII. 428. — Merkwürdige Blitzschläge, VIII. 299. — Stalact. mit Krystll. als Axen, VIII. 567.
Fischer, Bemerk. üb. d. Ozon, VI. 163. — Bemerk. zu Schönbein's Beleucht. sein. Meinung üb. d. Ozon, VI. 168 (s. Schönbein). — Zur Geschichte d. Selens, VII. 411. — Vermög. neutrl. Metalllös, geringe Meng. andr. Metalle aufzulös., VIII. 571. — Zur Geschichte d. Pallad., XI. 431. — Untersuch. d. Braunauer Meteoreisens (s. Duflos), XII. 475. 575, XIII. 590. — Ueb. salpetrigsaure Salze, XIV. 115.
Fizeau u. Foucault, Ueb. die Intens. des b. Davy's Versuch. von d. Kohle ausgesandt. Lichts, III. 463. — Ueb. d. Interferenz d. Wärmestrahl., XIII. 463. — Interferenz zweier Lichtstrhl. v. grofs. Gang-Unterschied, E. 355.
Flandin, Mineralwass. v. Passy, IX. 557.
Forchhammer, Ueb. d. Ausbruch d. Hekla, VI. 458, VII. 144.
Fort s. Petzholdt.
Fownes, Phosphorsäure im Mineralreich, E. 369.
Foucault s. Fizeau.
Frankenheim, Abhängigk. einig. Cohäs. Erschein. flüss. Körp. von d. Temp., XII. 177. — Ausdehn. einig. flüss. Körp. durch d. Wärme, XII. 422. — Aendr. der Höhe d. Quecksilb. in Haarröhrch. mit d. Temp. XV. 229.
Frapolli, Bericht. üb. s. geolog. Untersuch. d. subhercyn. Hügellandes, IX. 467. — Lagerung d.

Digitized by Google

secund. Flötze i. Nord. d. Harzes etc., Ursprung d. Gypse, Dolomite u. Steinsalze, IX. 481. — Zusätze dazu, X. 175. — Bemerkung von Cotta darüb., X. 333.
Fresnel, Farben in homog. Flüssigk. durch polaris. Licht, E. 304. — Ueb. d. Reflexion d. Lichts, E. 332.

G.

Galle, Mess. am Regenbogen, III. 312. — Beob. d. weifs. Nebensonnen auf d. durch d. Sonne gehend. Horizontalkr., XII. 351.
Gassiot, Beschrb. e. grofs. Wasserbatter. u. damit angestellt. Versuche, V. 476.
Gautier, Ueb. d. Einfl. d. Anzahl u. d. Verweil. d. Sonnenflecke auf d. irdisch. Temp., VIII. 91.
v. Gerold, Diamant. in Mexico, II. 283.
Gibbs, Chem. mineralog. Untersuch., XI. 559.
Giroux, Feuersbrünste d. Meteore, VIII. 447.
Glocker, Detonat. d. Reichenauer Bergs in Mähren, IV. 560. — Neu. Vorkomm. d. Calaits in Schlesien, IV. 633. — Vorkomm. d. Kobaltblüthe, V. 315. — Säure d. Bernsteins u. zähflüss. Bernst., VI. 110. — Meteoreis. in d. Mark Brandenburg, XIII. 329. — Krystallinische Struct. d. Eisens, XIII. 332. — Ursprüngl. Lagerstätte d. chrysolitartigen Obsidians, XV. 458.
Göppert, Kohlenbild. auf nassem Wege, XII. 175. — Meteoreisen in d. Mark. Brandenb., XIII. 330.
Goldmann, Ueb. Pflanzenernähr., VII. 125. — Ueb. Peziza inquinans, VII. 129. — Beschrb, e. Eudiomet. z. Bestimm. d. v. Pflanz. ausgeathm. Luft, VII. 293. — Einig. Beob. üb. d. Phyllotaxis, nebst Beschrb. e. Divergenz-Goniomet., XV. 517.
Gorup-Besanez, Kiesels. in Vogelfed., X. 336.
Graeger, Beob. üb. d. Intens. d. Winde, II. 391.
Gram, Luftbild. auf Eis, VIII. 303.
Grafsmann (H.), Neue Theorie d. Elektrodynamik, IV, 1.
Grisebach, Ueb. d. Pflanzenernährung, IV. 630.
Grove, Volt. Zersetz. d. Wasserdampfs, III. 414. — Verhalten d. Kupfers als positiv. Pol, III. 424. — Verhalt. geschmolzn. Drähte d. Volt. Strom, III. 430. — Zersetz. d. Wassers durch blofse Hitze, X. 447. XI. 194 u. 221. — Ueb. d. Voltasch. Gasbatterie, E. 369. — Zweite Abhdl. darüb., E. 407.
Grüel, Mikroskop. Beobb., I. 220. — Elektromagnet. Glockengeläute, VIII. 293. — Vereinfach. d. Heliostats, XII. 432. — Aërostat aus Collodion. XV, 333. — Apparat für d. subject. Farb.-Erschein., XV. 524.

H.

Haecker (W.), Fortges. magn. Versuche, II. 366, XII. 63, XIV. 394.
Hällström, Zeiten d. Aufthauens u. Zufrier. einig. nord. Gewässer, VI. 386.
Hagen (G.), Vergleich. d. Wasserstände an d. preufs. Ostseeküste, IV. 543. — Ueb. d. Oberfläche d. Flüssigk., VII. 1 u. 152. — Vergleich. d. Wasserstände d. Rheins, XV. 465.
Hagen (R.), Aeth. Oel aus Nadl. v. Pinus sylv., III. 574. — Schleimsäure u. ihre Salze, XI. 531.
Haidinger, Durchsicht. Andalusit v. Brasilien, I. 295. — Diaspor v. Schemnitz, I. 307. — Meteor-Eisen in Ungarn, I. 675. — Ueb. Pseudomorphos. u. ihre anogene u. katogene Bild., II. 161 u. 306. — Piauzit, II. 275. — Direct. Erkennen d. polarisirt. Licht, III. 29. — Farbe d. Axinits, III. 147. — Neue Art regelmäfs. Zusammensetz. d. Dolomits, III. 153. — Pleochroismus d. Krystalle, V. 1. — Quarzpseudomorphose, V. 617. — Blitze ohne Donner i. Wien, VI. 529. — Erdbeben in Salzburg, VII. 141. — Ueb. complement. Farbeneindrücke b. Beob. d. Lichtpolarisationsbüschel, VII. 435. — Graphit, pseudomorph nach Schwefelkies, VII.

Digitized by Google

437. — Cordierit, VII. 441. — Beob. d. Lichtpolarisationsbüschel im geradl. polaris. Licht, VIII. 73. — Farbenvertheil. im Cyanplatinmagnesium, VIII 302. — Beob. d. Lichtpolaris. Büschel auf Flächen, die in 2 auf einand. winkelrecht. Richt. polaris., VIII. 305. — Periklin, als Variat. d. Albits, VIII. 471. — Der rothe Glaskopf, Pseudomorphose n. braunem, VIII. 478. — Hauerit, neu Mineral., X. 148. — Pleochroism. d. Amethystes, X. 531. — Ueb. Schillern d. Krystallflächen, X. 574, XI. 321. — Pseudomorphos. nach Steinsalz, XI 247. — Aspasiolith, als Pseudomorphos. nach Cordierit, XI. 266. — Ueb. d. Meteoreisen v. Braunau, XII. 580. — Seine Lichtbüschel s. Botzenhart, Jamin, Silbermann.

Hankel, Thermoelektr. einig. Krystalle, I. 281. — Thermoelektr. d. Metalle u. Erze, II. 197. — Stärke d. thermoelektr. Ströme zw. Metall., II. 479. — Magnetisir. von Stahlnadeln durch d. elektr. Funk. u. dess. Nebenstrom, V. 537. — Zweite Abhandl. darüb., IX. 321. — Verändr. d. Leitungswiderst. d. Flüssigk. durch Erhöh. d. Temp., IX. 255. — Umkehr. der elektr. Pole d. Boracits u. Titanits bei steigend. u. sinkend. Temp., XIV. 231. — Fragment e. Theorie des s. g. Diamagnetismus, XV. 110. — Benutz. d. Ausdehn. d. Drähte durch d. galvan. Ströme zur Mess. d. letzteren, XV. 206.

Hecker (F.), Zerleg. d. Schiefsbaumwolle, X. 325.

Heeren, Mess. d. Lichtstärke behufs photograph. Vers., IV. 309.

Heintz, Ueb. d. Zuckersäure und der. Salze, I. 315. — Neue Säure d. Menschenharn, II. 602. — Einige Wismuthverbind., III. 55. — Nachtr. dazu, III. 559. — Unters. d. Milch d. Kuhbaums u. anderer südamerik. Pflanzenmilch, V. 240. — Quantitat. Bestimm. d. Harnstoffs, Kalis u. Ammon. i. Harn, u. Zusammensetz. d. salpeters. Harnstoffs, VI. 114. — Meth. d. geringste Menge v. schweflig. S. aufzufind., VI. 160. — Ob e. saure Verbind. d. Harnstoff mit Salpeters. exist., VII. 104. — Brenzl. Oel b. Darstell. d. Acetons, VIII. 277. — Quantitat. Bestimm. d. Harnstoffs im kranken und normalen Harn, VIII. 393. — Quantit. Bestimm. d. Harnsäure, X. 122. — Salpetersäure, Reagenz auf Gallenbraun, X. 136. — Ueb. d. Kreatin i. Harn, X. 466. — Meth. d. Schwefel in organ. Körpp. zu bestimm., XI. 145. — Quantit. Bestimm. d. Aschenbestandthl. thier. Substanzen und Meth. d. Phosphors. von alkal. Erde u. Alkal. zu scheid., XII. 113. — Nachtr. dazu, XIII. 455. — Neue Meth. z. Scheid. d. Magnesia von Alkal., XIII. 119. — Verbindd. d. Bleioxyds mit gewöhnl. Phosphorsäure, XIII. 122. — Krystallf. d. Kreatins, XIII. 595. — Zur Kenntn. d. Kreatins u. Kreatinins, XIV. 125. — Verbindd. d. gewöhnl. Phosphorsäure m. Manganoxydul, XIV. 449. — Phosphors. Manganoxydul, XV. 174. — Ueb. d. Milchsäure i. Muskelfleisch., XV. 391.

Helmersen u. Nöschel, Bohrversuche i. Sarepta u. Astrachan, XI. 176.

Henrici, Meth. d. Widerstand. e. Galvanomet. zu bestimm., III. 344. — Bemerk., d. Theorie u. Anwend. d. Elektr. betr., IV. 345. — Einfl. d. Temp. auf Leitvermög. d. Flüssigk. f. galv. Ströme, VI. 174. — Bemerk. üb. einig. meteorol. Gegenstände, VI. 503.

Henry, Vers. über Sonnenflecke. VIII. 102. — Beobb. an elektr. Telegraph. XI. 358 — Beobb. üb. Capillarit., E. 358.

Henwood, Meteorol. Beobb. in Gongo Soco, IX. 474.

Herrmann, Darstell. v. Manganoxydsalzen, XIV. 303.

Hefs, Meth. zur Bestimm. d. entwickelt. Wärmemenge auf nassem Wege, VI. 58.

d'Heureuse, Verhalt. d. Eisens u. Zinks geg. Schwefelsäure, XV. 255.

Digitized by Google

Hipp, Wheatstone's Chronoskop verbessert, XIV. 589.
Hittorf, Bild. e. blauen Oxydationsstufe d. Platins auf galv. Wege, XII. 481.
Hoffmann (C.), Beschr. d. Tafelwaage, IV. 317,
Holtzmann, Ausfl. d. Luft aus e. Behält., I. 466. — Theor. Formel für Spannkraft d. Wasserdampfs, VII. 382. — Ueb. d. Cohäsion d. Wassers, XI. 463. — Wärme u. Elasticität d. Gase u. Dämpfe, E. 183.
Horsford, Elektr. Leitungswiderstand d. Flüssigk, X. 238.
Humboldt (A. v.), Ueb. Höhe d. ewigen Schnees an beiden Abhäng. d. Himalaya, II, 277.
Hunt s. Silliman.

J.

Jacobi, Galvan. Messingreduct., II. 230. — Neue galvan. Combinat., VI. 597. — Galvan. und elektromagnet. Vers., VI. 207. — do. IIte Reihe 1ste Abth. (Leitung galvan. Ström. durch Flüssigk.), IX. 181. — do. IIte Reihe 2te Abth. (Elektromagn. Maschin.), IX. 188. — do. III. Reihe 1ste Abth. (Neue galvan. Combin.), IX. 207. — Ueb. d. Gesetze d. Elektromagn. (mit Lenz), I. 254. 448. — Nachtrag dazu, II. 544. — Resorpt. d. Knallgases unt. Wasser durch d. Elektrod., X. 105 (Poggendorff darüber, X. 201). — Vereinfach. d. Uhrwerke z. Hervorbring. gleichförm. Bewegg., XI. 390.
Jacobson (J.), Unters. d. Staurolithe von Gotthardt, II. 419. — Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecks., VIII. 410. — Analyse v. Staurolithen verschiedener Fundorte, VIII. 414.
Jamin, Ueb. Haidinger's Farbenbüschel, XIV. 145. — Reflex. d. Lichts von durchsicht. Subst., XIV. 248. — Ueb. d. Farben d. Metall., XIV. 528. — Polaris. d. Lichts an Metall., IX. 459, E. 299. — Ueb. d. Reflex. an Met., E. 437.
Joule, Ueb. d. Max. d. Dichte d. Wassers (mit Playfair), XI. 574. — Ueb. die mechan. Aequiv. der Wärme, XIII. 479. — Sein Gesetz f. die galvan. Wärme, XIII. 337.
Jzarn, Siedpunkt d. Wass. in d. Pyrenäen, V. 368.

K.

Karsten (C. J. B.), Steinsalzlager b. Stafsfurth u. Boracit darin, X. 557.
Karsten (G.), Physikal. Notizen, XI. 239.
Karsten (H.), Bluten d. Rebstocks unt. d. Trop, XIII. 19.
Kenngott, Krstllf. des Rhombenglimm., XIII. 601. — Blätterdurchgänge d. Quarz, XIII. 602.
Kerndt, Krystallis. u. Zusammensetz. d. Geokronits, V. 302.
Kersten, Analys. einig. Feldspäthe v. Egersund, III. 123. — do. der Schaalenblende v. Raibel, III. 132. — Vorkomm. v. Yttererde- u. Ceroxydulsilicat. im Erzgebirge, III. 135. — Ueber Zinkoxysulfuret., IV. 494.
Kefsler, Ueb. d. Polythionsäuren, XIV. 249. — Einige dithionigs. Salze, XIV. 274. — Weinsaures Strontian-Antimonoxyd etc., XV. 410.
Kholenati, Gletscher am Kasbek, VI. 553.
Kind, Artes. Brunnen z. Mondorf, VII. 144.
Kindt, Auffind. d. Baumwolle in Leinewand und üb. Schiefsbaumwolle, X. 167.
Kirchhoff, Ueb. d. Durchgang e. elektr. Stroms durch eine Ebene, besond. e. kreisförm., IV. 497. — Nachtr. dazu, VII. 344. — Auflös. d. Ggl., auf die man bei Unters. d. linear. Verthl. galv. Ströme geführt wird, XII. 497. — Formeln für d. Intens. d. galv. Ströme in Systemen, die zum Theil aus nicht linear. Leitern bestehen, XV. 189.
Knoblauch, Ueb. d. Veränder. d. strahl. Wärme durch diffuse Reflexion, V. 581. — Untersuch. üb.

Digitized by Google

strahl. Wärme. Erste Abhdl., X. 205 (Instrumente, 205. — Erwärmung d. Körpp. durch strahlende W. 230). — Zweite Abhdl., X. 337 (Wärme-Ausstrahlungsverm. d. Körpp., 337. — W., die innerhalb gewiss. Temp. v. verschiedn. Körpp. ausgestrahlt wird, 352). — Dritte Abhdl., XI. 1. (Vergl. der von verschdn. Körpp. diffuse ausgestrahlt. W. 1. — Ueb. Wärmequellen, 58.) — Doppelbrech. d. strahlend. Wärme, XIV. 1. — Beugung d. strhl. W. XIV. 9. — Polarisation d. strhl. W. durch Reflexion, XIV. 161. — do. durch einfach. Brech, XIV. 170. — do. durch Doppelbrech., XIV. 177. — Ueb. Longitudinalstreifen i. Spectrum, XIV. 389.

Knochenhauer, Ueb. d. elektr. Ströme i. getheilt. Schliefsdraht d. Batterie, I. 55. — Zusammenhang d. Formel für d. Wärmeentwickl. durch elektr. u. galv. Ströme, II. 207. — Ueb. d. Schwächung des Hauptstroms b. geth. Schliefsdraht d. Batt., II. 353. — Neue Vers. üb. d. elektr. Nebenstrom, IV. 64. 284. — Gesetz d. Anzieh. eines nicht isolirt. Körp. durch die Innenseite d. elektr. Batt., V. 569. — Zum elektr. Nebenstrom, VI. 235. — Bestimm. d. compensirt. Drahtläng. ohne Luftther., VII. 327. — Vertheil. d. freien Spann. auf d. Schliefsdraht d. elektr. Batt., VII. 468. — Lös. d. kürzl. üb. d. Verzweig. galvan. Str. aufgestellt. Probl. für d. Entladungsstrom d. Batt., VIII. 136. — Spannungsverhältn. b. Ladungsstr. d. elektr. B., IX. 77. — Vergl. d. elektr. mit d. galv. Formel, IX. 421. — Spannungsverhältn. bei elektr. Nebenstrom, X. 106 u. 255. — Erschein. b. elektr. Ladungsstr. (Erst. Artikel), XI. 343. — S. Riefs.

Knorr, Ueb. elektr. Abbildungen u. Thermographien, erster Artikel, I. 569. — do. zweiter Art., II. 464. — do. dritter Artikel, III. 506. — Pract. Bemerk. zur Daguerreotyp, V. 30.

Kobell (F. v.), Ueb. d. Titaneisen, II. 599.

Kölbing, Meteorol. Beobb., II. 373 u. XI. 308.

Koene, Wirk. zw. schwefl. Säure u. Zink od. Eisen, III. 245. 431. — Nichtdaseyn d. schwefels. Stickstoffoxyds, III. 455. — Bestimm. d. Chlorwasserstoffs. in e. Flüssigk. mit freiem Chlor, IV. 404. — Natur d. Königswass. u. Constitut. d. Untersalpetersäure, IV. 423. — Nat. der aus d. Wechselwirk. d. schwefl. S. u. Untersalpeters. entsteh. Producte, V. 268. — Ueber d. Theorie d. Fabrikat. v. Schwefels. von Péligot und von Baudrimont, V. 273. — Bild. d. unterjodig. S. u. Reaction dabei, VI. 302.

Kohlrausch, Ueb. d. Dellmann'sche Elektrom., XII. 353. — Nachtrag dazu, XIV. 499. — Der Condensat. verbund. mit diesem Elektrom., XV. 88. — Elektromotor. Kraft der galvan. Kette d. elektroskop. Spann. proport. XV. 220.

Kokscharow (N. v.), Bagrationit, neu. Min., XIII. 182. — Krystallgr. Notiz üb. e. neu. 6×8 Flächner, XIII. 188.

Kolbe, Chem. Ersetz. durch den galv. Strom, VIII. 186.

Kopp, Siedpunktsregelmäfsigkeiten und Folgerungen daraus, III. 283 (s. Schröder). — Nachtr. dazu, V. 89. — Bemerk. zu Löwig's Volumtheorie, IX. 506. — Specif. Gew., Wärme-Ausdehn. u. Siedpunkt einig. Flüssigkeiten, XII. 1 u. 223. — Specif. Wärme einig. Flüssigk., XV. 98.

Krüger, Farbenändr. d. Lös. des neutr. schwefels. Chromoxyds b. Erhitz., I. 218. — Gefällt. chroms. Chromoxyd verglich. mit Chromsuperox., I. 406. — Bildung von Kupfersäure, II. 445.

Kuhn, Magnet. Beobb., XI. 128. — Ueb. d. fixen u. longitud. Streifen im Spectrum, XV. 455.

Kupffer, Jährl. Gang d. Baromet. in Sitcha, IV. 636.

Digitized by Google

L.

Lamont, Tägl. Variat. d. magnet. Elemente in München, I. 95. — Beiträge z. magnet. Ortsbestimm., X. 150. — Reduct. d. Schwingg. e. Magnets auf d. luftleer. Raum u. Anwend. d. Kupfers z. Magnetgehäuse, XI. 124. — Ueb. d. tägl. Beweg. d. magnet. Declin. am Aequator u. die magn. Variat. überhaupt, XV. 470.

Langberg, Bestimm. d Temp. u. Wärmeleit. fester Körp., VI. I. — Magn. Intensitätsbestimm., IX. 264.

Laugier s. Arago.

Lefranc, Neu. Barom. XIV. 462.

Lenz, Gesetze d. Wärmeentwickl. durch d. galvan. Strom, (mit Saweljew) I. 18. — Ueb. d. galvan. Polarisat. u. elektromotor. Kraft d. Hydrokett., VII. 497. — Seine Bestimm. d. elektr. Leitungsvermög., X. 250. — Ueber d. Temp. des Weltmeers in verschdn. Tiefen, E. 615. — s. Jacobi.

Linari (Santi) s. Palmieri.

Link, Erschn. b. Gefrier. d. Wass. unt. d. Mikrosk., IV. 479.

Lipowitz, Lichtstärke für photograph. Zwecke zu bestimm., I. 140, III. 348 (s. Heeren).

Löwe (A.), Farbenringe b. Sehen durch gewiss. Flüss., X. 403.

Löwig, Zusammenh. zw. Atomvol. u. Atomgew. d. flüssig. Verbindd., IV. 209. — do. zweite Abhandl., IV. 515. — do. dritte Abhandl., VI. 250 (gegen Schröder). — do. vierte Abhdl., VIII. 51 (geg. Kopp). — S. Schröder und Kopp. — Ueber Schwefelcyanäthyl. u. Zusammensetz. der Schwefelblausäure, VII. 101.

Lohmeier, Unters. d. Lithionglimmers v. Zinnwald, I. 377. — do. des Albits v. Schreibershau, I. 390. — Natrongehalt d. Weinsteins, I. 394.

Lottin u. Bravais, Tägl. Var. d. horig. Intens. d. Erdmagn. zu Bosekop, E. 512.

Louyet, Neue Quecksilberwanne, X. 577.

Lüdersdorff, Ueb. d. Natur der Hefe, VII. 408 (s. Schubert).

Lyell, Delta u. Alluvion. d. Mississipi, E. 626.

M.

Mac-Cullagh, Gesetze d. Doppelbrech. d. Quarzes, E. 425.

Magnus, Vers. üb. d. Spannkraft d. Wasserdampfs, I. 225. — Ueb. d. Kraft zur Erzeug. v. Dämpfen, I. 248. — Ueb. d. Absorptionsvermögen des Bluts für Sauerstoff, VI. 177. — Ueb. d. Diffract. d. Lichts im Vacuo, XI. 408.

Mandelsloh (Grf. v.), Temp. im Bohrloch v. Neuffen, III. 173.

Marchand, Ueb. d. Zusammensetz. d. salpetersauren Harnstoffs (gegen Heintz, s. Diesen), VI. 317. — Ueb. d. Ozon, VII. 143.

Mareska s. Donny.

Marianini, Ersch. b. Seifenblas., d. auf Kohlens. schwimm, V. 159.

Marloye's Stimmgabeln, V. 444.

Marrian, Töne b. Elektromagnetisiren, III. 530.

Martens, Ueb. Passivität d. Eisens (gegen Schönbein), I. 121. — Ueb. denselb. Gegenstand (gegen Beetz), III. 412. — Ueb. Veränder. d. elektromot. Kraft d. Eisens, VII. 365 (s. Beetz).

Martins u. Bravais, Siedhitze d. Wassers b. Ersteig. des Montblanc, V. 365. — Geschwindigk. d. Schalls zwisch. Standpunkten von gleicher u. ungleicher Meereshöhe, VI. 351.

Masson, Elektro-photometr. Studien, III. 158 u. 162.

Matteucci, Leitungsfähigkeit des Erdbodens für galvanische Ströme, VIII. 146. — S. Smaasen.

Matthiessen, Bestimm. d. Dispers. d. Menschenaug., XI. 578. — Opt. Drehvermög. durchsichtiger Verbind. unter magn. Einfl., XIII. 65, 71 u. 77. — Opt. Beob. bei ein. Sonnenfinsterniſs, XIII. 448.

Meister, Rother Schneefall im Pusterthal, XIII, 607.

Melloni, Ueb. d. Temp. d. verschie-

Digitized by Google

den. Lichtstrahl. d. Sonnenspectr., II. 18. — Neue Untersuch. üb. d. Wärmestrahl, V. 101. — Ueb. d. Wärmkraft d. Mondlichts, VIII. 220. — Ueb. d. Theorie d. Thaus, XI. 416 u. 424, XIII. 467. — Ueb. d. Strahlungg. glühend. Körpp. u. d. Elementarfarbb. d. Spectr., XV. 62 (s. Brewster).
Melsens, Darstell. d. Essigsäurehydrats, III. 593.
Merian, (P.), Regenverhältn. in Basel u. Mühlhausen, IV. 614.
Merian (R.), Ueb. Buys-Ballot's Bestimm. d. Einfl. d. Temp. auf die Synaphie, XIII. 485.
Merz, Opt. Versuche, III. 49. — Neuer Apparat z. Messen d. Brennweiten, IV. 321.
Meyer (H. v.), Feuermeteor zu Frankfurt a. M., X. 165.
Meyerstein, Construct. zweier Inclinator., XI. 119.
Middendorf (v.), Ueb. d. Scherginschacht b. Jakutzk, II. 404.
Miller (W. A.), Ueb. Linien im Spectr. d. durch farb. Gase gegang. Lichts u. in dem versch. Flamm., IX. 404. — S. Daniell.
Millon, Zersetz. d. Wassers bei Gegenw. v. Säur. u. Salz, VI. 449. — Metalle im Menschenblut, XIV. 284.
Minding, Neu. Ausdruck d. Hauptgesetzes d. Dioptrik, X. 268.
Montgomerie beschreibt zuerst d. Gutta-Percha, XIV. 157.
Morel-Deville, Phosphorescir. Regen, IV. 496.
Moritz, Ueb. Coulomb's Verfahr. z. Bestimm. d. Cohäs. der Flüssigkeit, X. 74. — Leidenfrost's Vers. auf Glas, XII, 112.
Morlot, Ueb. Dolomit, XIV. 591.
Moser, Erwidr. an E. Becquerel, I. 412. — Meth. d. Brennweite u. opt. Hauptpunkte v. Lins. zu bestimm., III. 39.
Mossotti, Ueb. d. Fraunhoferschen Gitterspectr. u. Analys. d. Lichts derselb., XII. 509.
Müller (J., i. Freiburg), Anwend. d. stroboskop. Scheibe z. Versinnl. d. Grundsätze d. Wellenlehre, VII. 271. — Fraunhofer'sche Lin. auf e. Pappschirm, IX. 93. — Prism. Zerleg. d. Interferenzfarb., IX. 98 (s. Erman). — Erwidr. auf Erman's Bemerk., X. 115. — Prismat. Zerleg. d. Interferenzfarben (zweite Abhdl.), XI. 91. — Prismat. Zerleg. d. Farbb. verschdnr. Flüssigk., XII. 76.
Müller (J. in Halle), Abhängigk. d. Leitungswiderst. d. Metalle v. d. Temp., XIII. 434.
Müller (i. Marburg), Ueb. Liskovius's Unters. betreff. d Einfl. d. Weite d. Labialpfeif. auf d. Tonhöhe, III. 380.
Münnich, Amalg. Eisen u. dess. galvan. Verhalt., VII. 361.
Munck af Rosenschöld, Untersuch. üb. Vertheil. u. Bindung d. Elektr., IX. 44 u. 223.
Muncke, Elast. d. Wasserdämpfe b. niedr. Temp., VIII. 376.

N.

Napier, Elektro-chemische Zersetz., V. 480.
Natterer, Stickstoffoxydul i. flüssigen u. fest. Zust., II. 132.
Nauck, D. Speckstein v. Göpfersgrün, XV. 129.
Naumann, Wahre Spirale d. Ammonit., IV 538.
Neeff, Ueb. d. Verhältn. d. elektr. Polarität zu Licht u. Wärme, VI. 414. — Nachtrag dazu, IX. 141.
Nervander, Daseyn einer bisher unbek. Variat. d. Sonnenwärme, VIII. 188.
Neumann, Allg. Gesetze d. inducirt. Ströme, VII. 31.
Newbold, Temp. d. Flüsse unt. d. Tropen, IX. 477.
Newton, seine Sonnenuhren, VI. 461.
Nickles, Krstllf. d. Zinks, XIV. 442.
Nobert, Neue Einricht. d. Mutter b. Mikrometerschraub., I. 129. — Ueb. d. Prüf. u. Vollkommenheit d. jetzigen Mikroskope, VII. 173. — Preise s. Mikrosk., VII. 295.
Nollet, Entdecker der Diffusion, III. 350. — S. Parrot.

Digitized by Google

Nordenskiöld Beschrb. des Diphanits, e. neu. Min., X. 554.
Norlin s. Svanberg.
Nöschel s. Helmersen.

O.

Oersted, Versuche über d. Diamagnetiren. XV. 445.
Oeynhausen, Bohrloch z. Neusalzwerk, XI. 316.
Ohm, Ueb. d. Definit. d. Tons, II. 1. — Galv. Einzelheiten, III. 389.
Osann, Analys. des i. Salpeters. unlösl. Rückst. d. ural. Platins, IV. 197, IX. 453. — Guajac als Reagenz auf elektr. Str., VII. 372. — Platin i. oxyd. Zust., VII. 374. — Bemerk. üb. d. Darstell. d. Ozons, XI. 458, — Bläue d. Eises in hoh. Gebirgsregion., XII. 468. — Bestimm. d. spec. Gew. fest. Körpp., XIII. 605. — Zur Kenntn. d. Ozons, XV. 386.

P.

Palmieri, Elektr. Funken blofs durch erdmagnet. Induct. str., VII. 244. — (mit Santi Linari) Verfolg ihrer erdmagnet. Induct.-Versuche, II. 285.
Parrot, Ueb. d. Ausfl. tropfbarer Flüssigk. durch kl. Oeff. im Bod. e. Gefäss., VI. 389. — Zur Gesch. der Endosmose, VI. 595, X. 171. — S. Nollet.
Pasteur, Krstllsat. d. Schwefels, XIV. 94.
Peligot, Darstell. v. rein. Eisen, III. 352.
Pelouze, Zerleg. d. Schiefsbaumwolle, X. 324, XI. 144.
Peltier, Wirk. d. elektr. Str. auf Metalle, V. 646.
Pentland's Bericht. sein. Höhenmess. in Peru, XV. 176.
Person, Verschieb. d. Nullpunkts am Therm., V. 370. — Ueb. die Verdampfungswärme, V. 426. — Ueb. latente Wärme b Uebergang aus dem starr. in d. flüss. Zust., V. 432. — Ueb. d. latente Wärme, X. 300. — Gesetz d. latent. Schmelzwärme; absolut. Nullpunkt u. Gesammtwärme d. Körp., X. 302. — Gesetz d. latent. Verdampfungsw., X. 386. — Lös. d. Problems vom Schmelz. d. Legir., X. 388. — Gefrier. d. Quecksilb. u. dess. latente Schmelzwärme, XIII. 469. — Anomale specif. Wärme gewiss. Legir., XIII. 472. — Untersuch. üb. die latente Schmelzwärme, XIV. 409 u. 509. — Bezieh. zw. d. Elasticitätcoëff. und d. latent. Schmelzwärme d. Metalle; Latente W. d. Kadmiums u. Silbers, XV. 460.
Petit, Feuersbrünste durch Meteore, VIII. 447. — Neuer Satellit d. Erde, XI. 320.
Petrina, Unzulänglichk. d. Ansicht, dafs Spann. Elektr. durch nicht isolirte Körper hindurchwirke, I. 116. — Constr. magneto-elektr. Maschinen, IV. 58. — Beschaff. d. Widerstandes in e. Voltamet., IV. 357.
Pettenkofer, Zerleg. d. Schiefsbaumwolle, X. 323. — Vorkomm. d. Platins i. allen güldisch. Silbermünz., XIV. 316.
Petzholdt, Versuche üb. d. Dichtigk. d. Eises b. verschiedn. Temp., VI. 300. — S. Fort, Brunner, Struve.
Phillips, Regenmengen i. verschiedenen Höh., VI. 176.
Piddington, Wirbelsturm im indisch. Meere, VII. 590.
Piil, Erfind. der Chemitypie, VIII. 101.
Pilla, Submarin. Vulkan-Ausbr., XI. 582.
Plantamour, Wasserbadtrichter, VII. 417.
Plateau, Erschn. bei e. freien u. dem Einfl. d. Schwere entzogn. Mafse, E. 249.
Plattner, Unters. d. Polianits, I. 192, — do. eines krystlls. Buntkupfererzes, I. 395, — do. des Xanthokons, IV. 275, — do. der Kupferblende, VII. 422. — do. zweier Minerale von Elba (Kastor u. Pollux), IX. 443. — Einf. Mittel, d. Temp. e. Weingeistlampe mit doppelt. Luftzug zu erhöh., V. 611.
Playfair s. Joule.

Digitized by Google

Pleischl, Entsteh. der Blasen in Platingeräthen, III. 111. — Neues Thermo- od. Kryometer, III. 115.
Plücker, Abstofs. d. opt. Axen d. Krystalle durch d. Pole e. Magnets, XII. 315. — Verhältn. zwisch. Magnetism u. Diamagnetism., XII. 343. — Ueb. d. Wirk. d. Magnete auf gasförm. u. tropfbar. Flüss., XIII. 549. — Mittel z. Verstärk. d. Diamagnetism.; diamagnet. Polarität, XIII. 613. — Intensitätsbestimmung d. magnet. und diamagnet. Kräfte, XIV. 321. — Verhalt. d. abgekühlt. Glases zwisch. Magnetpol., XV. 108. — Gesetz, nach welch. Magnetism. und Diamagnetism. von d. Temp. abhäng., XV. 177. — Verschdn. Zunahme der magnet. Anzieh. u. diamagnet. Abstoss. bei zunehmd. Kraft d. Elektromagn, XV. 413.
Poggendorff, Ueb. d. allgem. galvanometr. Gesetz, Erwiderung auf Lenz, I. 50. — Galvan. Ströme höhr. Ordnungen, I. 408. — Beschrb. d. Wippe u. deren Anwend. z. Stud. d. galvan. Polarisat., I. 586. — Rechtfertig. s. Ansicht üb. d. angebl. Rückstrom d. Volt. Säule, II. 241. — Leitung galv. Ströme durch Flüssigk., IV. 54. — Bemerk. zu Smee's u. Pouillet's Theorie d. galvan. Metallreduct., V. 473. — Galvan. Reihe in Cyankaliumlös., VI. 597. — Ueb. ein Problem d. linearen Verzweig. elektr. Ströme, VII. 273. — Ueb. galvan. Verhalt. d. amalg. Eisens, VII. 363. — Ueb. ein Gesetz bei der galv. Polarisat., VII. 528. — Ueb. d. elektromot. Kräfte d. galvan. Ströme, X. 60. — Ueb. d. galvan. Wasserzersetz. u. verwandte Gegenstände, X. 177. — Ueb. d. Resorpt. d. Knallgases durch Platin-Elektrod., X. 201. — Mittel z. Befördr. d. galvan. Wasserzersetz., XI. 132. — Ueb. elektrothermische Zersetz. u. neue eudiometr. Method., XI. 226. — Bemerk. üb. Meteoreisenfälle, XIII. 331. — Ueb. d. Vorgänge i. galvan. Strom, XIII. 337. — Ueb. d. diamagnet. Polarität, XIII. 475. — Stelle d. Aluminiums i. d. galvan. Reihe; diamagnet. Beobb., XIII. 619. — Magnet. Beobb., XIV. 230 u. 240. — Färbung d. Wismuths auf galvan. Wege, XIV. 586. — Ueb. d. angebl. Hydrüre des Silbers u. einig. andr. Metalle, XV. 337.
Poselger, Ueb. Verunreinig. des käufl. Broms, XI. 297.
Pouillet, Mittel z. Messung äufs. klein. Zeiträume, u. eins z. Mess. d. Intensität permanent. u. instantan. Ströme, IV. 452. — Theorie d. galv. Metallreduct., V. 474. — Seine Bestimm. d. elektr. Leitvermög. d. Met., X. 249. — Ueb. d. Theorie d. elast. Flüss. u. die latente Wärme d. Dämpfe, E. 579.
Powell (Baden), Brechverhältn. der festen Linien in den Sonnenspectren verschieden. Medien, IX. 110. — Ueb. elliptisch. Polarisat. d. Lichts durch Reflex., E. 285.
Prevost, Ueb. d. Sehen mit zwei Augen, II. 548.
Provostaye (de la) u. Desains, Ueb. d. gebundene Wärme d. Wassers, II. 30. — Ueb. d. Gesetze d. Wärmestrahl., IV. 87. — Unters. üb. d. Wärmestrahlen, VIII. 235, IX. 367. — Ueb. d. Diffusion d. Wärme, XIV. 147.

R.

Rammelsberg, Verh. d. Kupferchlorids z. Schwefelquecksilb., I. 401. — Beitr. zur Mineralchemie, II. 137. — Bemerk. üb. d. Jodsäure, II. 416. — Unters. d. Meteorsteins von Kl. Wenden, II. 449. — Chem. Zusammensetz. des Eudyaliths, III. 142. — Ueb. Terpenthinölhydrat, III. 570. — Bemerk. üb Zink-Oxydulfuret, IV. 185. — Ueb. d. Nickelantimonglanz v. Harz, IV. 189. — Ueb. einige natürl. u. künstl. Verbindd. d. Phosphorsäure, IV. 251. 405. — Beitr. z. Kenntnifs d. Lithionsalze, VI. 79. — Versuch z. Bestimm. d. Atomgew. v. Uran, VI. 91. — Ueb. d. schwefligs. Salze, VII. 245 u. 391. — Ueber chroms.

Digitized by Google

Chromoxyd, VIII. 275. — Zersetzproduct. d. oxals. Eisenoxyduls in höh. Temp., VIII. 276. — Zusammensetz. einig. phosphors. Salze, VIII. 383. — Mineralanalysen (Achmit, Apatit, Apophyllit, Arseniosiderit, Boulangerit, Epidot, arsensaures Kupferoxyd, Manganocalcit, Nickelglanz, Polyhalit, Prehnit, Psilomelan, Pyrophyllit, Scheelit, Schwerspath, Thuringit, Weifsgültigerz, Wolfram, Zinnkies), VIII. 505. — Vertheil. d. unorgan. Stoffe in d. einzeln. Theil. d. Pflanz. XI. 151. — Zusammensetz. d Condurrit's, XI. 305. — Ausführ. d. chem. Mineralsyst nach Berzelius's Princip, XI. 477. — Vergleichend. Uebersicht d. natürl. Silicate nach dem Sauerstoffverhältn. ihrer Bestandthl., XII. 95. — Chem. Unters. d. Quellenabsätze d. Alexisbades, XII. 571. — Verhalt. der Cyanüre u. Doppelcyanüre in höhr. Temp., XIII. 80. — Neu. Kaliumkupfercyanür, XIII. 117. — Zusammensetz. d. Meteorst. v. Juvenas, XIII. 585. — Kupfereisencyanür u. Kaliumkupfereisencyanür, XIV. 65. — Zur Kenntn. d. Eisenhohofenschlacken, XIV. 95. — Zusammensetz. des Chiolithe, XIV. 314. — Chem. Zusammensetz. d. Meteoreisens v. Seeläsgen, XIV. 443. — Ueb. d. Mangankupfererz von Friedrichsrode, XIV. 559. — Zerleg. d. Hisingerits, XV. 398

Rees (R. van), Vertheil. d. Magnetism. i. Stahl- u. Elektromagnet. X. 1. — do. zweite Abthl., XIV. 213. — Ueb. d. elektr. Eigenschft. d. Spitz. u. Flamm., XIII. 41 (S. Riefs, XI. 568 u. XIII. 307). — Ueb. d. elektr. Flammenwirk., XIV. 379.

Regnault, Ueb. gebund. Wärme d. Wass., II. 42. — Ueber d. spec. Wärme (dritte Abhandl.), II. 50. — Hygrometr. Studien, V. 135 u. 321. — Siedpunkt des Wass. in verschiedn. Höhen, V. 360, VII. 384. — Bestimm. d. Dichtigk. d. Gase, V. 395. — Ueb. e. Volumenometer, VI. 445. — Ueb. d. Elasticität d. Gase, VII. 534. — Neu. Hygromet., X. 530. — Gewicht e. Liters Luft u. Dichte d. Quecksilbers, XIV. 202. — Ueb. d. Spannkraft d. Wasserdampfs, E. 119.

Reich, Wirk. einig. Blitzschläge in Freiberger Gruben, V. 607. — Ueb. d. abstofsende Wirk. e. Magnetpole auf unmagnet. Körp, XIII. 60. — Ueb. Lefranc's Baromet., XIV. 462.

Renou, Regenbog. auf d. Erdbod., XIII. 548.

Requien, Zur Gesch. d. Thermometer, III. 122.

Riefs, Ueb. elektr. Eigenschft. brennender Körp., I. 545. — Nachtr. z. Abhandl. üb. Pyroelektr., I. 659. — Wärmeerregung im verzweigt. Schliefsbog. d. elektr. Batt., III. 481. — Ueb. d. elektr. Leitvermög. einig. Stoffe, IV. 49. — Phosphorescenz d. Diamants, IV. 334. — Ueber Glüh. u. Schmelz. v. Metalldräht. durch Elektr., V. 481. — Elektrolyt. Bilder, VII. 135. — Merkw. Eigenschft. d. Glimmers, VII. 354. — Ueb. Ablenk der Magnetnadel durch d. elektr. Batt., VII. 535. — Ueb elektr. Figuren u. Bilder, IX. 1. — Ueb. d. Vergl. d. Reibungselektr. mit d. galvan. Elektr., IX. 151. — Ursache der Luft-Elektr. noch unerwies., IX. 286. — Ueb. d. Entladungszeit d. elektr. Batt., IX. 426. — Bemerk. gegen Knochenhauer, IX. 480. — Seine Bestimm. d. elektr. Leitvermög. d. Metall., X. 250. — Bestimm. der elektr. Dichtigk. mittelst d. Torsionswaage, XI. 359. — Kritisches üb. d. elektr. Eigenschft. d. Flamme, XI. 568, XIII. 307 u. XIV. 580 (s. Rees). — Ueb. d. Influenz-Elektr. u. Theorie d. Condensat., XIII. 367. — Aluminium e. Elektricitäts-Leiter u. magn., XIII. 618.

Rive (de la), Schwingungsbewegung in Körpern durch d. elektr. Strom, V. 637.

Rochet d'Hericourt, Magnet. Inclin. in Schoa, VIII. 470.

Röbber, Ueber d. Cour. ascend., IV. 484.

Digitized by Google

Rollmann, Galvan. Verhalt. d. Eisens z. Salpeters., XIII. 406.
Romershausen, App. z. Beob. d. atm. Elektr., IX. 71 u. 476.
Rose (G.), Ueb. d. Krystallsyst. d. Quarzes, II. 325. — Ueb. d. Quarzkrystall b. Jerischau, II. 333. — Vergl. d. Krystlls. d. Columbits u. Wolframs, IV. 171. — Nachtrag dazu, IV. 336. — Merkw. Zwillingskrystall v. gediegn. Silber aus Kongsberg, IV. 533. — Ueber die Vermindr., welche d. spec. Gew. des Porzellans b. Brennen ungeacht. d. Schwind erleidet, VI. 97. — Ueb. d. Phenakit v. Ilmengebirge, IX. 143. — Ueb. d. Fehler in Bestimm. d. specif. Gew. d. Körpp. bei Wäg. ders. im Zustande feinst. Zertheil., XIII. 1. — Nachtrag dazu, XV. 403. — Chem. Zusammensetz. d. Magnetkies., XIV. 291.
Rose (H.), Ueb. d. wasserfr. schwefels. Ammon., I. 201. — Ueb. das wasserfr. schwefligs. Ammon., I. 397. — Ueb. d. Titansäure, I. 507, II. 119. 253. u. 591. — Ueb. Schwefelcalcium I. 669. — Zusammensetz. d. Tantalits u. ein neu. Metall (Niobium) im Tantalit v. Bayern, III. 317. — Ueb. d. Carlsbader Mineralwasser, V. 308. — Bemerk. über Zusammensetz. der phosphorig. u. unterphosphorig. Säure, VII. 285. — Spratzen d. Silbers, VIII. 283. — Einwirk. d. Wass. auf Chlormetalle, VIII. 439. — Ueber ein zweites neues Metall (Pelopium) im Tantalit v. Bayern, IX. 115. — Verhalt. d. metall. Zinks geg. Quecksilberlös., X. 311. — Unters. der Asche organisch. Körp., X. 449. — Ueb. d. Säure im Columbit aus N. Amerika, X. 572. — Zusammensetz. d. Uranotantals u. Columbits aus d. Ilmengebirge, XI. 157. — Trenn. d. Zinns vom Antimon, XI. 301. — Trenn. d. Nickels vom Kobalt u. beider von andr. Metall., XI. 545. — Zusammensetz. d. schwarz. Yttrotantals v. Ytterby, XII. 155. Bemerk. üb. d. spec. Gew. d. Samarskits (Uranotantals), XII. 469. — Ueb. d. goldhaltig. Glas, XII. 556. — Einfl. d. Temp. auf das spec. Gew. d. Niobsäure, XIII. 313. — Ueb. d. Ilmenium, XIII. 449. — Neue quantitative Bestimm. d. Arsens, Antimons u. Zinns, XIII. 582. — Spec. Gew. d. Pelopsäure, XIV. 85. — Spec. Gew. d. Tantalsäure, XIV. 285. — Spec. Gew. d. Thonerde, Beryllerde, Magnesia u. des Eisenoxyds, XIV. 429. — Anwend. d. Salmiaks in d. analyt. Chem., XIV. 562. — Ueb. die isomeren Zustände d. Zinnoxyds, XV. 1. — Quantitative Bestimm. d. Molybdäns., XV. 319.
Rudberg, Ueb. d. Wärmemenge in Metallgemisch., XI. 460.
Runge, Ueber Cyaneisenkalium, VI. 95.

S.

Sabler, Meth. z. Bestimm. d. Brechverhältn. durchsicht. Körp., V. 80.
Salm-Horstmar (Fürst), Ausdehn. d. Wass. unter 0°, II. 283.
Savart, Unters. üb. d. Beschaffenh. stehender Wellen, VI. 374. — S. Seebeck.
Saweljew, Polaris. Erschein. b. Durchgang magneto-elektr. Ströme durch Flüss., XIII. 516. S. Lenz.
Schaffgotsch (Graf), Ueb. das spec. Gew. d. Kieselerde, VIII. 147. — Ueb. Berechn. d. spec. Gew. von Gemengen, XII. 175.
Schaper, Temp. Beobb. in Elbing, VIII. 575.
Scheerer (Th.), Nachträgl. üb. d. Wöhlerit, I. 222. — Bernstein in Norweg., I. 223. — Ueb. d Aegyrin, I. 543. — Unters. d. Allanits, Gadolinits u. verwandt. Mineralien (zweite Fortsetz.), I. 636. — Polykras u. Malakon, zwei neue Min., II. 429. — Yttrotitanit, neues Min., III. 459. — Unters. d. Sonnensteins, IV. 153. — Mikroskop. Untersuch. verschiedn. Min., IV. 162. — Ueb. d. Zusammensetz. d. Titaneisens u. Tantalits, IV. 489. — Beitr. zur Kenntn. norweg. Min., V. 276. — Beitr. z. Kenntn. d. Sefström'schen Frictionsphän., VI. 263. —

Digitized by Google

Ueb. d. Bestimm. d. spec. Gew. d. Min, VII. 120. — Ueb. eine eigenthüml. Isomorphie (polymere Isomorphie), VIII. 319. — Chem. Constitution d. wasserhalt. Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorph., VIII. 376. — Bemerk. über das Hydrat d. kohlens. Kalk, VIII. 381. — Ueb. d. Atomgew. d. Talkerde, nebst Beobb. üb. polymere Isomorph., IX. 535. — Nachtrag z. Bestimm. d. Atomgew. d. Talkerde, X. 407. — Unters. üb. d. Auftret. d. basisch. Wass. i. Mineralreich. X. 411. — Chem. Constitut. d. Augite, Amphibole u. verwandt. Min., X. 545. — Eigenthümliche Isomorph.. XI. 173. — Ueb. d. Neolith, ein Min. jüngst. Bild., XI. 285. — Uebersicht d. Formeln sämmtl. polymer-isomorpher Mineral., XI, 445. — Unters. einig. Min., die tantalsäureähnl. Metallsäuren enthalt., XII. 561. — Widerleg. d. Einwürfe geg. d. polymere Isomorph., XIII. 155.

Scheidthauer, Unters. d. Albits v. Snarum, I. 393. — Chem. Unters. d. Cubans, IV. 280. — do. des Kyrosits, IV. 282.

Schleiden u. Schmid üb. d. Vegetat. d. Futterwicke, XI. 138.

Schmid s. Schleiden.

Schmidt (C.), Ueb. d. Saccharit, I. 385. — Unters. d. Pimeliths v. Schlesien, I. 388. — Berechn. von spec. Gew., XII. 175.

Schmidt (E.) u. Hecker, Zerleg, d. Schiefsbaumwolle, X. 325.

Schnabel, Analys. ausgezeichn. Min. XI. 516.

Schneider, Beschrb. d. Meteoreisens v. Seeläsgen, XIV. 57.

Schönbein, Ueb. d. Volt. Thätigk. des Sauerstoffs i. d. Grove'schen Gassäule, II 220. — Chem. und volt. Rolle des 3. Sauerstoffatoms d. salpetr. Säure u. des 2. im Mangan- u. Bleihyperoxyd, III. 406. — Ozon ist nicht salpetr. Säure, III. 520. — Ueb. d. Natur d. Ozons, V. 69. — Bemerk. üb. d. Anwesenh. d. Ozons in d. atm. Luft u. dess. Rolle b. langsam. Oxydat., V. 161. — Ozon verglichen mit Chlor, V. 173. — Beleuchtung d. Mein. Fischer's üb. d. Ozon, V. 190. — Einwirk. d. Ozons auf organ. Subst., V. 196. — Einige Bemerk. zu Williamson's Versuch. üb. d. Ozon, VI. 291. — Erwidr. auf Fischer's Replik, VI. 593. — Natur d. Ozons, VII. 78. — Eigenthüml. Darstell. d. Kaliumeisencyanids, VII. 83. — Umwandlung d. gelben Blutlaugensalzes in rothes, VII. 86. — Einwirk. d. Lichts auf d. gelbe u. rothe Blutlaugensalz, VII. 87. — Ozon als Oxydationsmittel, VII. 89. — Ueb. d. Guajakharz, VII. 97. — Notiz über das Guajak, VII. 99. — Salpetersäurebildung u. Nitrificat, VII. 211. — Oxydationsstuf. d. Stickstoffs, VII. 217. — Bezieh d. Ozons zur Untersalpeters, VII. 225. — Ueb. d. chem. Wirk. d. Platins, VII. 233. — Ueb. d. Einfl. d. Platins u. Silbers auf d. Leucht. d. Phosphors in atm. Luft, VIII. 37. — Ueber elektr. Papier, VIII. 159. — Verh. d. Salpeterschwefels. z. Schwefel, Selen. Phosphor u. Jod, X. 87. — Eigenthl. Verändr. d. Zuckers durch Salpeterschwefels., X. 100. — Zerleg. d. Schiefsbaumwolle, X. 320. — Ueb. verschiedn. chem. Zustände d. Sauerstoffs, XI. 517. — Einwirk. d. Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- u. basisch. Bleisalze. XII. 450. — Eigenthümliche sympathet. Dinte u. Anwend. d. mangansuperoxydhalt. Papiers als Reag. auf schwefl. und salpetr. Säure, XII. 457. — Eigenthml. Bildungsweise der Uebermangans., XII. 459. — Neu. Vers. üb. d. Anwesenh. des Ozons i. d. atm. Luft, XII. 462. — Ozon als Reag. f. Mangan, XII. 466. — Einwirk. d Lichts auf Jodbleistärke, XIII. 136. — Verh. d. vegetab. Kohle zu Chlor, Brom, Jod, Chlorkalk u. Untersalpeters., XIII. 326. — Ueb. d. Guajak, XIII. 489, XV. 351. — Rolle d. Sauerstoffs in d. Grove'schen Säule, XIV. 241. — Einige chem. Wirk. d. Kartoffeln, XV. 357. — Ozon

Digitized by Google

als Mittel z. Unterscheid. d. Arsen- u. Antimonflecke, XV. 361. — Ueb. d. freiwill. Erblafs. d. Manganschrift, XV. 366. — Erzeug. d. Ozons durch Phosphor i. reinem Sauerstoff, XV. 367. — Hat der Phosphor Geruch? XV. 377.

Schröder, Die Siedhitze d. chem. Verbindd., das wesentl. Kennzeich. z. Ermittl. ihrer Component., II. 184. 337. — Ueb. d. Siedhitze d. chem. Verbindd., IV. 96. — Einfl. d. Elemente auf d. Siedhitze, IV. 367 (s. Kopp). — do. zweite Abhandl., VII. 45.

Schrötter, Blitze ohne Donner in Wien, VI. 541.

Schubarth, Vermeintl. Kenntn. d. Alten vom Platin, V. 621.

Schubert, Bemerk. z. Lüdersdorff's Vers. üb. die Hefe, IX. 157. 542.

Schultz (C. H.), Nahrungsstoffe, aus denen d. Pflanzen im Lichte Sauerstoff ausscheid., IV. 125. 626. — Ueber künstliche Bild. v. entzündl. Blut durch Arzneiwirk., VI. 294.

Schumann, Temp. Beobb. in Elbing, XIII. 575.

Schunke, Chrysamminsäure, IX. 552.

Seebeck (A.), Ueb. Schwing. unt. Einwirk. veränderl. Kräfte, II. 289. — Bemerk. üb. Resonanz u. üb. Helligk. d. Farb. i. Spectr., II. 571. — Ueb. d. Definit. d. Tons, III. 353. — Ueb. d. Erzeug. v. Tönen durch getrennte Eindrücke, III. 368. — Bemerkung z. Savart's Aufs. üb. stehende Wellen, VII. 145. — Nachtr. dazu, VIII. 465. — Beitr. z. Physiolog. d. Gehör- u. Gesichtssinns, VIII. 449. — Schwing. gespannt. u. nicht gespannt. Stäbe, XIII. 442.

Senarmont, Wärmeleitung in krystall. Subst., XIII. 191, XIV. 190. — do. zweite Abhandl., XV. 50. und 482. — Reflex und Doppelbrech. des Lichts an metall. undurchsichtig. Krystall., E. 513.

Shepard, Diamant i. Nordkarolina, XV. 544. — Platin u. Meteorst. in N. A., XIV. 320.

Siemens, Ueb. d. Anwend. d. elektrischen Funkens z. Geschwindigkeitsmess., VI. 435.

Silbermann, Erklär. d. Haidinger'schen Lichtbüschel, X. 393. — Abändr. dieser Büschel, X. 401.

Sillem, Pseudomorphos. Bildd., X 565.

Silliman (Vater), Meteoreisen im Staat New-York, VII. 124.

Silliman (Sohn) u. Hunt, Zerlegung d. Meteoreisens v. Texas u. Lockport, XI. 544. — Nickeloxydhydrat, neu. Min., XIII. 154.

Simon, Ueb. d. so g. Regenflecke auf Gebirgsseen, E. 507.

Sinsteden, Elektr. Spannungserschein, selbst Funken, an ungeschloss. Inductionsspiral., IX. 353.

Smaasen, Vom dynam. Gleichgewicht d. Elektr. in e. Ebene u. e. Körp., IX. 161. — Vom dynam. Gleichgew. d. Elektr. in e. Körp. u. im unbegränzt. Raum, XII. 435.

Smee, Urs. d. Reduct. d. Metall. aus Lös. durch d. galvan. Strom, V. 470.

Smith, Gefrier. d. Wassers durch eign. Verdunst., X. 174.

Sonnenschein, Trenn. d. Alkalien von Magnesia durch kohlens. Silb., XIV. 313.

Soubeiran, Zerlegung des Gutta Percha, XIV. 159.

Splittgerber, Ueb. goldhaltiges Glas, I. 144.

Stöhrer, Constr. magneto-elektr. Maschin., I. 417. — Benutzung d. Kraft e. elektr. Spirale z. rotirend. Beweg., IX. 81.

Stricker, Blitzableiter z. prüfen, IX. 554.

Struve, Unters. d. Eises als fest. Körper, VI. 298.

Stuchbury, Wachs. d. Korall., IV. 607.

Sturm, Theorie des Sehens, V. 116. 374.

Sullivan, Elektr. Ströme u. chem. Zersetz. durch Schwing. erregt, VIII. 50.

Svanberg (A. F.), Elektromot.

Digitized by Google

Kraft d. Daniell'sch. Kette, XIII. 290. — Ueb. d. galv. Wasserzersetz. u. die dabei erzeugte Polarisat., XIII. 298.
Svanberg (L.), Atomgew. d. Eisens, II. 170 (mit Norlin). — Neue Erden in den Zirkonen, V. 317. — Ueb. ein. neuen Stoff im Eudyalith, VI. 309.
Sykes, Regenmenge zu Merkara, I. 416.

T.

Tizenhaus, Eine atmosph. Subst., E. 364.
Tourasse s. Drayton.
Turnor s. Newton.
Tyrtov, Ein Glühphänom. b. d. Volt. Batt., X. 85.

U.

Unger, Vorkommen des Xanthic-Oxyds in Guano, II. 158. — Ueb. das Xanthin, V. 222.

V.

Varrentrapp, Unters. e. krystall. Buntkupfererzes, I. 395.
Vidi, Baromètre anèroide, XIII. 620.
Vierordt, Verbessert. Endosmomet., XIII. 519.
Virlet d'Aoust, Bodensenk. in d. Algierei, VI. 528.
Voegeli, Zwei neue Verbindd. d. Phosphors. mit Aeth, XV. 282.
Voelckel, Unters. d. Zersetz. Producte d. Schwefelblau- u. Ueberschwefelblausäure (dritte Abhdl.), I. 149. 353. — do. vierte Abhdl., II. 90. — Rationelle Zusammensetz. d. Oxamids u. der s. g. Amide überhaupt, I. 623. — Ueb. Adlerexcremente, II. 136. — Jodblei-Chlorammon., II. 252. — Verbind. von Blausäure mit Bittermandelöl, II. 444. — Ueb. Cyansulfid, II. 607. — Schwefelverbind. d. Urens, III. 96. — Verhalt. d. Schwefelcyanmetall. i. höh. Temp. III. 106. — Zersetz. der Schwefelcyanmetalle durch Schwefelwasserstoff, V. 312.
Voigtländer u. Sohn, Galiläische Perspective neuer Art, II. 159.
Volger, Natur d. Lichtflamme, XII. 82. — Pseudomorphos. d. Fahlerzes, XIV. 25.

W.

Wagner, Blitzableiter zu prüfen, IX. 555.
Walchner, Kupfer u. Arsen überall im Eisen, IX. 557.
Wallmark, Neues Gasomet., XII. 485.
Wartmann, Neue Bezieh. zwisch. Wärme, Elektr. u. Magn., XI. 573.
Weber (R.), Bestimm. d. Magnesia durch phosphs. Natr. u. die der Phosphors. durch Magnesia, XIII. 137.
Weber (W.), Maafs d. Wirksamk. magneto-elektr. Maschin., I. 431. — Elektrodynam. Maafsbestimm., XIII. 193. — Erreg. u. Wirk. d. Diamagnetism. nach d. Gesetzen inducirter Ströme, XIII. 241.
Websky, Beitr. z. Charakterist. d. Dioptas, IX, 541.
Wellstead, Wachsen d. Korall., IV. 606.
Wertheim, Ueb. d. Vibrat. i. weichem Eisen durch galvan. Ströme, VIII. 140. — Ueb. d. Gleichgew. der homog. starren Körper, XIV. 150. — Ueb. d. Elasticität u. Cohäsion d. Metalle, E. 1. — do. der Legirungen, E. 73. — Einfl. des galv. Stroms u. d. Elektromagn. auf d. Elast. d. Metalle, E. 99. — Schallschwingg. des Wassers, E. 497.
Wertheim und Chevandier, Elast. u. Cohäs. verschiedn. Gläser, E. 115. — Mechan. Eigenschft. d. Hölzer, E. 481.
Wetzlar, Ueb. d. Passivit. d. Eisens u. einig. elektromot. Veränd. desselb.. XIII. 417.
Wheatstone, Seine galv. Batt., I. 54. — Beschrb. neuer Instrum. u. Meth. z. Bestimm. d. Constanten ein. Volt. Kette, II. 499. — Elektromagnet. Chronoskop, V. 451. — S. Hipp.

Digitized by Google

Whitney, Zerleg. einig. Silicate, die Kohlens., Chlor u. Schwefels. enthalt., X. 431. — Zerleg d. Rothzinkerzes aus Sterling, XI. 169.
Wiedemann, Neue Zersetzungsproducte d. Harnstoffs, XIV. 67.
Williamson s. Schönbein.
Wöhler, Unters. d. Narkotins u. s. Zersetzproducte, I. 532. — Zur Kenntn d. Aluminiums, IV. 447. XIII. 618. — Ueb. d. Kryptolith, VII. 424. — Thorerdegehalt d. Pyrochlor, X. 336.
Wolf, Mumenthaler's Elektrisirmaschin., IX. 558.
Wurtz, Ueber das Kupferhydrür, III. 476.

Z.

Zantedeschi, Ungewöhnl. Farbenvertheil. im Regenbogen, VIII. 566. — Ueb. Bancalari's Entdeck. d. diamagnet. Eigenschft. d. Flamme, XIII. 286.
Zeuschner, Temperaturzunahme i. d. Grub. v. Wielitzka u. Bochnia, VI. 578.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

E. Nauck del.

Gr Granit S Syenit B Basalt Gn Gneiss Gl Glimmerschiefer, Urthonschiefer u

Urkalk u. Dolomit Brauneisenstein Sp Speckstein a Alaunschiefer

Fig. 2.

Fig. 1.

Digitized by Google

Digitized by Google

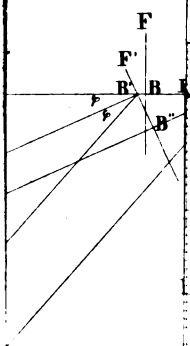


Fig. 1.

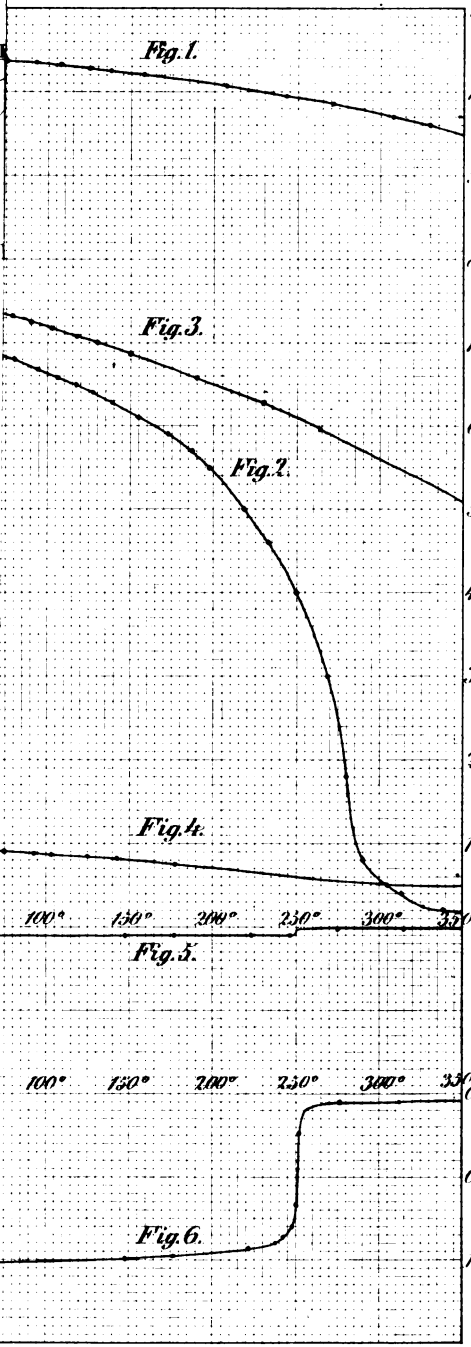


Fig. 3.

Fig. 2.

11.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06541 1095

Digitized by Google